

5. IL CARBONIO ORGANICO NEL LAGO MAGGIORE: TENDENZA EVOLUTIVA, ORIGINE E CARATTERISTICHE QUALITATIVE

Cristiana Callieri, Mario Contesini, Roberto Bertoni

La maggior parte della sostanza organica presente nel Lago Maggiore è prevalentemente autoctona derivando dall'attività della microflora autotrofa ed eterotrofa del lago. Tuttavia anche le sostanze organiche alloctone, provenienti dal bacino imbrifero e di origine antropica ed ecosistemica, concorrono a formare l'insieme delle sostanze organiche del lago. La sostanza organica alloctona include, con sempre maggior abbondanza, sostanze bioattive come ormoni e farmaci che, raggiunto il lago, interagiscono con la sua rete trofica.

Considerato il ruolo importante della sostanza organica nella catena alimentare se ne è ampliato lo studio, proseguendo la ricerca sulla sua evoluzione temporale ed implementandola con l'analisi di alcune sue caratteristiche qualitative per individuare l'abbondanza di componenti potenzialmente dannosi e per caratterizzarne l'origine autoctona o alloctona.

Il Lago Maggiore è un ecosistema dove il fitoplancton, il maggior produttore di sostanza organica, è dominato essenzialmente da diatomee in primavera e da picocianobatteri e forme coloniali (anche tossiche) in tarda estate. Tuttavia, in questi ultimi dieci anni, anche a causa dei cambiamenti climatici in atto, le dinamiche del fitoplancton e dei cianobatteri hanno subito notevoli e inaspettate variazioni che influenzano quantitativamente e qualitativamente la sostanza organica prodotta da questi organismi autotrofi.

La sostanza organica nel suo complesso può essere valutata come Carbonio Organico Totale (TOC) che è un efficace descrittore dello stato trofico di un lago. Lo studio ormai trentennale del TOC presente nel Lago Maggiore ha mostrato che con il procedere dell'oligotrofizzazione di questo ecosistema si sia verificata una significativa diminuzione delle concentrazioni di TOC. Il monitoraggio della qualità dell'importante riserva di acqua dolce costituita dal Lago Maggiore non può quindi prescindere dalla prosecuzione della serie storica di dati sul TOC in esso contenuto.

A partire dal 2013 inoltre, lo studio del TOC si è ampliato includendo anche la valutazione delle sue caratteristiche qualitative. In particolare si è studiata, su base stagionale, la dinamica delle particelle esopolimeriche trasparenti (TEP, Transparent Exopolymeric Particles) e della CDOM (Chromophoric Dissolved Organic Matter). Le prime sono responsabili della componente mucillaginosa della DOM lacustre che, prodotta talvolta in modo massivo dall'attività algale, può interferire con le attività di pesca o può determinare la formazione di masse flottanti superficiali. La seconda è costituita da composti organici ad elevata aromaticità ed è quindi un indicatore di ingresso al lago di sostanza organica alloctona, prodotta nel bacino imbrifero.

5.1 Carbonio Organico Totale (TOC, Total Organic Carbon)

La concentrazione di Carbonio Totale Organico e Inorganico (TOC e TIC) è stata valutata analiticamente su campioni di acqua di lago prelevati con frequenza

mensile alla stazione di massima profondità (Ghiffa) a 10 profondità scelte in modo da ottenere un profilo di questa variabile lungo la colonna d'acqua. Come in passato le misure di TOC sono state effettuate, previa filtrazione del campione su rete con maglie da 126 μm , con un analizzatore Shimadzu 5000, dotato di autocampionatore, nel giorno stesso del prelievo.

Nella Figura 5.1 è presentata l'evoluzione temporale del TOC nelle zone fotica ed afotica del Lago Maggiore nel 2014, confrontata con il trend della stessa variabile nel quinquennio 2009-2013.

Dal suo esame emerge che la concentrazione di TOC si è mantenuta prossima ai valori misurati nel quinquennio precedente, confermando la sostanziale stabilità dello stato trofico del Lago Maggiore.

La concentrazione di TOC è stata massima nel periodo tardo primaverile ed estivo (1.264 mg L^{-1} in giugno come valore medio nella zona fotica) per poi decrescere progressivamente negli ultimi mesi dell'anno con il minimo di 0.612 mg L^{-1} , valore medio della zona afotica in novembre.

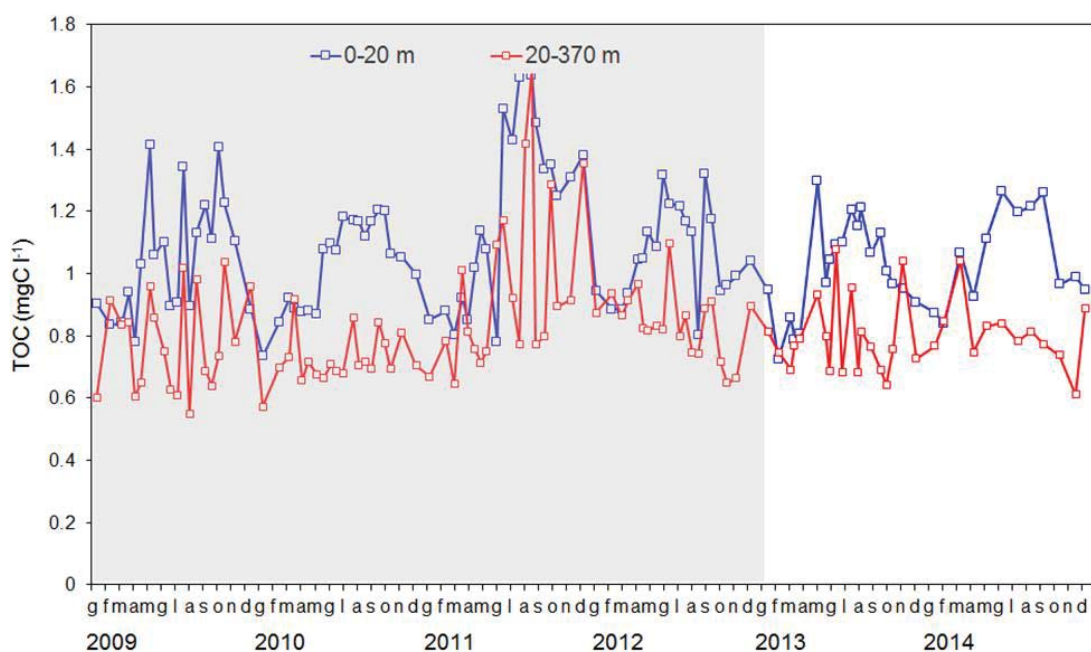


Fig. 5.1. Evoluzione temporale della concentrazione di TOC nelle zone fotica ed afotica del Lago Maggiore nel 2014 a confronto con i valori della stessa variabile nel quinquennio precedente.

Nella Figura 5.2 il trend stagionale del TOC nell'epilimnio e nell'ipolimnio del Lago Maggiore è presentato in dettaglio per il 2014 insieme alle concentrazioni di Carbonio Inorganico Totale (TIC, Total Inorganic Carbon) negli stessi strati. Dal suo esame si può constatare che nel Lago Maggiore il carbonio inorganico non è mai limitante poiché la sua concentrazione è di un ordine di grandezza superiore a quella del TOC. E' comunque evidente la diminuzione di TIC e il corrispondente aumento di TOC negli strati più superficiali nei mesi di maggior produzione autotrofa.

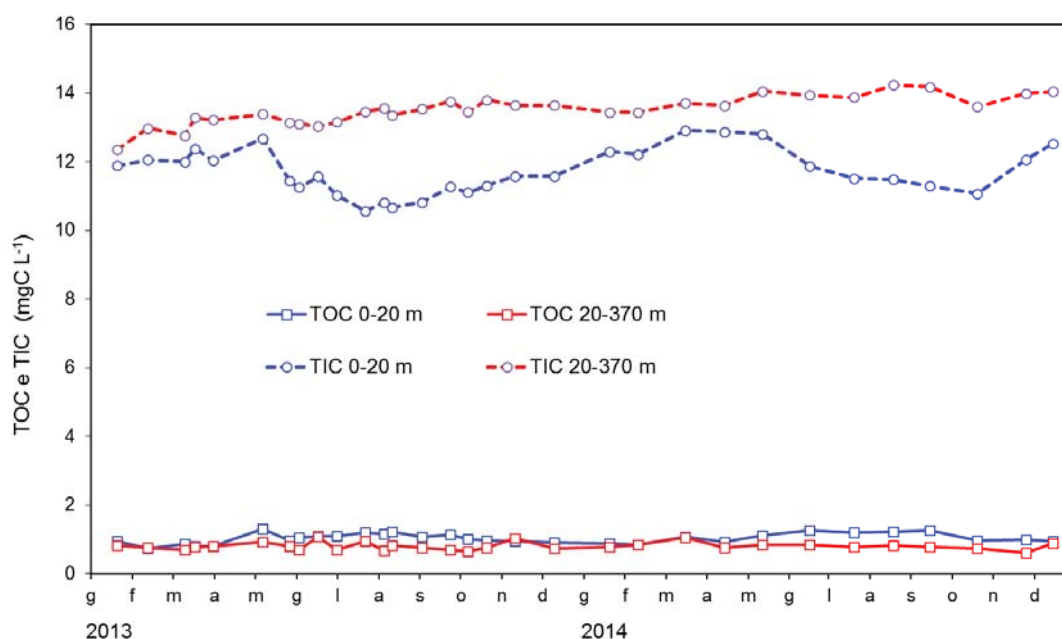


Fig. 5.2. Evoluzione stagionale nel corso del 2013 e 2014 della concentrazione del Carbonio Organico Totale (TOC) e del Carbonio Inorganico Totale (TIC) nell'epilimnio e nell'ipolimnio del lago.

5.2 Particelle Esopolimeriche Trasparenti (TEP, Transparent Exopolymeric Particles)

Le particelle esopolimeriche trasparenti (TEP) sono una classe di particelle organiche presenti negli ambienti acquatici sia marini che lacustri, formate da polisaccaridi escreti da cellule algali e batteriche (Alldredge et al. 1993, Passow 2002). Studi pregressi hanno mostrato che le TEP possono essere associate a fioriture primaverili di diatomee ma anche ad incrementi di aggregati cianobatterici autunnali (Grossart et al. 1997).

Quindi lo studio quantitativo del TEP nel Lago Maggiore lungo il profilo verticale e nelle diverse fasi stagionali può dare indicazioni utili sulle sostanze polimeriche extracellulari di natura glucidica rilasciate nell'ambiente dalle alghe e dai batteri, che possono influenzare negativamente la qualità e l'utilizzabilità delle acque del lago. Va ricordato che tra gli effetti dannosi del TEP c'è l'alterazione della dinamica della sedimentazione del carbonio organico con conseguenze importanti sul bilancio complessivo del carbonio. Questo si aggiunge ai possibili effetti negativi sull'attività di pesca per occlusione delle reti e sull'efficienza dei sistemi di filtrazione dell'acqua per usi industriali o alimentari. Infine la qualità delle acque lacustri può essere ridotta per la proprietà del TEP di indurre formazione di schiume e di costituire punti di accumulo di nanoparticelle, batteri e virus.

I campioni sono stati prelevati nella stazione di massima profondità (Ghiffa) a 10 profondità: superficie, 5, 10, 15, 20, 50, 100, 200, 300, e 350 metri ed inoltre si è analizzata un campione integrato 0-20 m per caratterizzare la zona epilimnetica ed uno 20-350 m per quella ipolimnetica.

La metodica utilizzata, come per l'anno passato, è stata quella descritta da Passow e Alldredge (1995) con la quale le TEP sono colorate con alcian blu, un

colorante cationico idrofilo che si lega ai lipopolisaccaridi. Si sono usate membrane in policarbonato con pori da 0.4 μm sulle quali si sono filtrati i campioni d'acqua ad un vuoto di 150 mm Hg e si sono colorate le particelle con 500 μl di una soluzione acquosa di alcian blu (8GX) allo 0.02% in acido acetico 0.06%. I filtri sono stati poi immersi in 6 ml di una soluzione al 80 % di acido solforico per 2 ore. L'assorbanza veniva misurata a 787 nm in una cuvetta di 1 cm e il valore del bianco (costituito da un filtro colorato con alcian blu) veniva sottratto alla misura. La concentrazione di TEP veniva poi ottenuta tramite una curva di calibrazione con gomma xantano.

Nella Tabella 5.1 sono riportati i dati di TEP e di TOC della zona epi ed ipolimnetica. Si osserva che il TEP nell'ipolimnio è presente a concentrazioni molto basse o è assente, perché è nella zona trofogenica, eufotica che si produce questo materiale. Le variazioni stagionali del TEP seguono quelle del TOC e nel 2014 queste sostanze sono arrivate ad un massimo del 26% del carbonio organico totale, come media dello strato 0-20 m. Nel 2013 queste percentuali erano state più basse soprattutto in ottobre.

Nella tabella è anche riportato il valore della clorofilla nel campione integrato misurata dopo estrazione con il metanolo. Si nota come i valori di TEP siano in accordo con le variazioni delle concentrazioni di clorofilla, mostrando quindi come questa frazione di materiale extracellulare sia anche molto legato ai popolamenti algali.

Tab. 5.1. Concentrazione di TEP e TOC ($\mu\text{g L}^{-1}$), % di TEP e concentrazione di Clorofilla *a* ($\mu\text{g L}^{-1}$) nella zona eufotica e afotica del L. Maggiore 2014.

	TEP	TOC	% TEP	Chl
0-20 m				
11/02/2014	39	840	5	0.33
16/04/2014	109	925	12	0.73
14/05/2014	75	1111	7	0.53
22/07/2014	332	1261	26	2.25
21/10/2014	223	966	23	1.40
20-350 m				
11/02/2014	0	840	0.0	
16/04/2014	29	769	3.7	
14/05/2014	20	832	2.5	
22/07/2014	48	774	6.2	
21/10/2014	32	740	4.3	

Nella Figura 5.3 sono riportati i profili di TEP nelle quattro date di campionamento stagionale previste. Nel 2014 si è aggiunta una data di campionamento in aprile (16 aprile) per verificare eventuali aumenti dovuti a picchi primaverili di alghe. In febbraio le concentrazioni di TEP sono vicine allo zero, in aprile e in maggio già si notano aumenti: in superficie si raggiungono concentrazioni di 130-150 $\mu\text{g L}^{-1}$. Con il proseguire della stagione aumenta la concentrazione di TEP che arriva al massimo

di 776 $\mu\text{g L}^{-1}$ a 10 m il 22 luglio. Nella stessa data anche il TOC raggiunge le massime concentrazioni dell'anno ma con valori più alti in superficie (1780 $\mu\text{g L}^{-1}$) e gradualmente decrescenti con la profondità. Anche in ottobre il TEP rimane a concentrazioni elevate, con un profilo verticale simile a quello estivo. Rispetto al 2013 si notano concentrazioni estive di TEP più elevate e che permangono più a lungo in lago (fine ottobre). In primavera i profili delle percentuali di TEP sul TOC (Fig. 5.4) mostrano valori intorno al 10-13% che poi diminuiscono con la profondità.

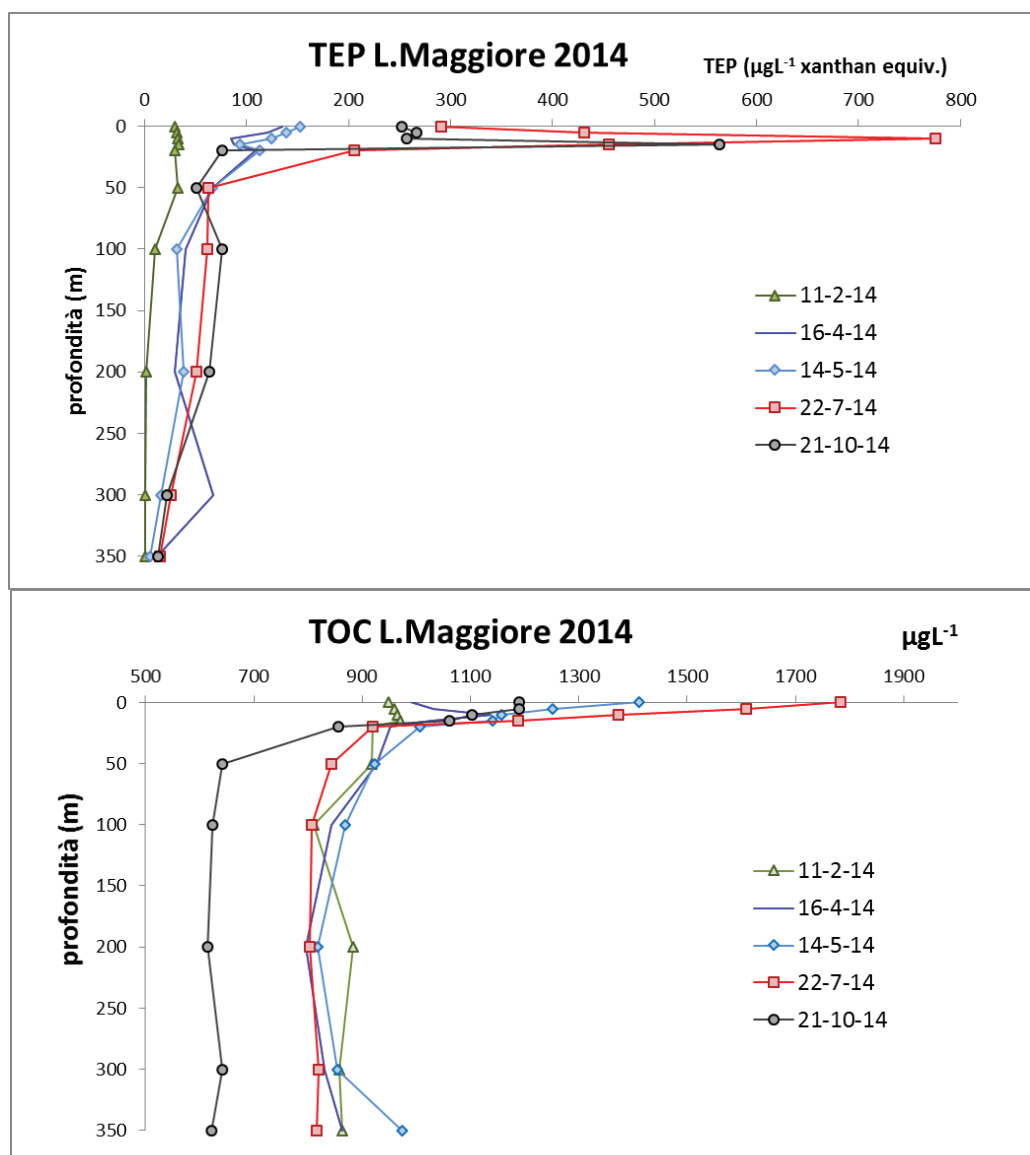


Fig. 5.3. Profili verticali delle concentrazioni di TEP (pannello superiore) e TOC (pannello inferiore) nelle diverse stagioni, nel Lago Maggiore 2014, alla stazione di Ghiffa.

In estate e per tutto ottobre le percentuali di TEP arrivano anche al 56% nei primi 10-15 metri. La tarda estate è tipicamente il periodo di comparsa di cianobatteri e di microcolonie di pico-cianobatteri nel Lago Maggiore (Callieri 2010, Callieri et al. 2014).

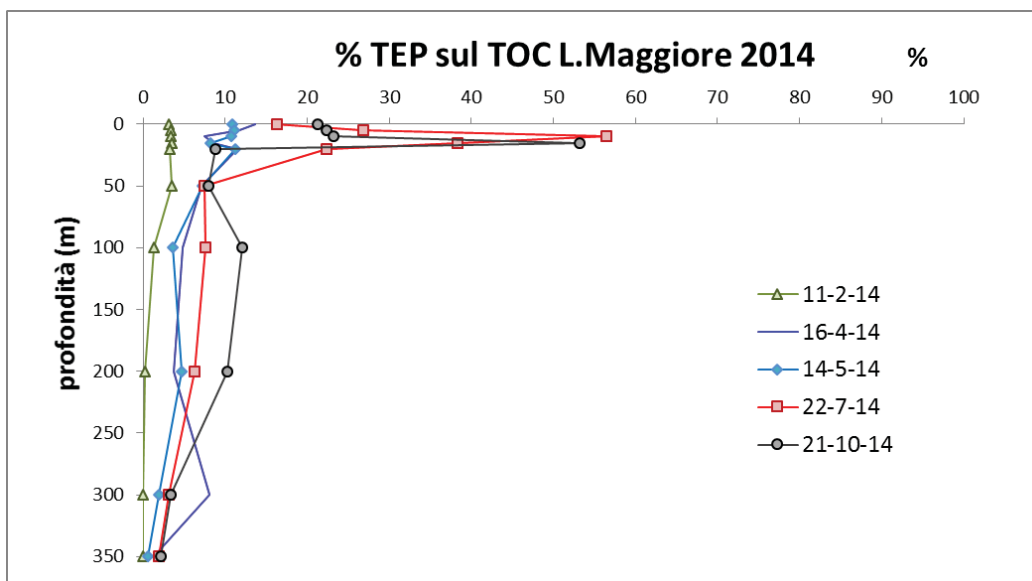


Fig. 5.4. Profilo verticale della percentuale di TEP sul TOC totale alle diverse stagioni, nel Lago Maggiore 2014, alla stazione di Ghiffa.

5.3 Sostanza Organica Cromoforica Disciolta (CDOM, Chromophoric Dissolved Organic Matter)

La valutazione differenziale della componente autoctona, a basso peso molecolare, e di quella terrigena alloctona, ad alto peso molecolare, è stata effettuata con frequenza stagionale con stime dell'abbondanza relativa di CDOM (Chromophoric Dissolved Organic Matter) da spettri di assorbimento a specifiche lunghezze d'onda. Da questi si è calcolato la pendenza dello spettro (Spectral slope, S) nelle regioni a lunghezza d'onda più corta (275–295 nm) e più lunga (350–400 nm) e poi il loro rapporto (Slope Ratio, S_R). Questo rapporto è inversamente correlato al peso molecolare medio del DOM (Helms et al. 2008) e assume valori tanto più elevati quanto più nel DOM sono abbondanti le molecole a basso peso molecolare (autoctone) rispetto a quelle ad alto peso molecolare (alloctone). In altre parole, nei campioni con prevalenza di CDOM lacustre $S_{275-295} > S_{350-400}$ mentre è vero il contrario in campioni con prevalenza di CDOM di origine terrestre (alloctona). Quindi al crescere del peso molecolare S_R diminuisce per la maggior assorbanza del CDOM ad alto peso molecolare a lunghezza d'onda più lunghe. (Chen et al 2011, Cory et al. 2011).

Nella Fig. 5.5 sono presentati i valori di S_R misurati nel corso del 2014 nelle diverse stagioni insieme a quelli relativi al 2013 per comodità di confronto. S_R ha assunto il valore di 4.6 già in febbraio alla profondità di 15 m in concomitanza con la presenza di un abbondante popolamento fitoplanctonico (oltre $1 \mu\text{g L}^{-1}$ di clorofilla). Successivamente, a maggio, S_R torna su valori inferiori ad 1 in tutta la colonna, mostrando l'origine prevalentemente alloctona del DOM presente in quel mese. La successiva immissione di DOM a basso peso molecolare a seguito della produzione autoctona autotrofa è documentata dai più elevati valori che S_R assume in luglio, quando questa variabile arriva a presentare una elevata variabilità verticale lungo tutta la colonna e un valore superiore a 4 alla profondità di 50 m. In autunno S_R torna

ad essere inferiore all'unità dimostrando la dominanza del CDOM ad altro peso molecolare e quindi di origine terrestre.

In particolare, l'evoluzione spaziale e temporale di SR nel 2014 ha mostrato l'origine prevalentemente autoctona della sostanza organica presente nel Lago Maggiore non soltanto nella stagione estiva ma anche nel mese di febbraio, in concomitanza con un picco, stagionalmente anomalo, di abbondanza algale. Questo risultato supporta la validità di questo parametro per il fingerprinting delle sorgenti di DOM e la sua utilizzabilità anche per identificare le variazioni di abbondanza del carbonio organico in lago legate a peculiarità climatiche, come quelle che hanno caratterizzato l'inverno 2014. E' comunque ancora da sottolineare la validità diagnostica di SR per tracciare la distribuzione di eventuali sostanze organiche alloctone immesse in lago.

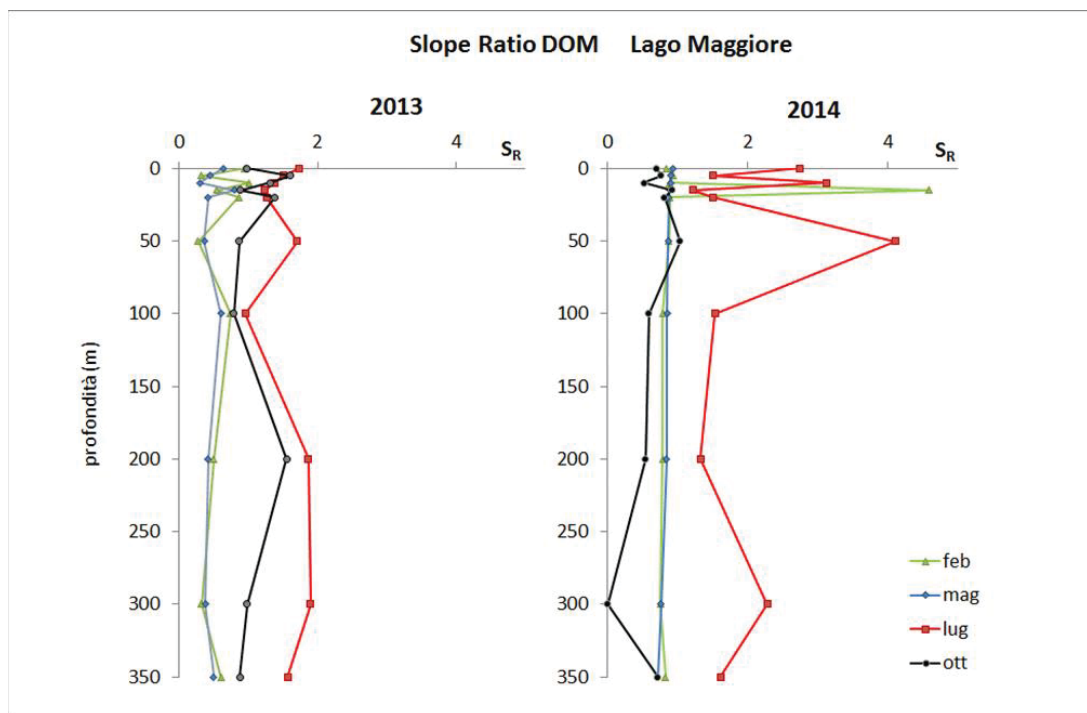


Fig. 5.5. Distribuzione verticale dei valori di S_R misurati nel Lago Maggiore nel 2014 in diversi periodi stagionali, a confronto con i profili di S_R del 2013.

In conclusione, si può affermare che la concentrazione di sostanza organica, espressa come carbonio organico totale, nel Lago Maggiore nel 2014 non è cambiata in modo rilevante rispetto ai cinque anni precedenti. La disponibilità di carbonio inorganico è sempre stata elevata durante tutto il corso dell'anno. Le TEP hanno costituito una frazione importante del DOM, oltre il 50%, nei mesi di luglio e ottobre negli strati epilimnici, rimanendo su valori modesti e decrescenti con la profondità negli strati ipolimnici. Si tratta di quantità che, pur non avendo causato nel 2014 fenomeni critici, risultano tuttavia tali da far considerare con attenzione questa frazione della sostanza organica. Infatti, anche se il Lago Maggiore è oligotrofo la massima concentrazione di TEP qui misurata (di poco inferiore a 800 µgL⁻¹) è risultata superiore a quella media di 22 laghi della zona nord temperata (256 µgL⁻¹, de Vicente et al. 2010). In considerazione dei possibili effetti negativi del TEP già

prima ricordati risulta quindi importante considerare questa frazione della sostanza organica come un indicatore dell'evoluzione qualitativa delle acque lacustri.

La CDOM è risultata essere una componente importante del DOM negli strati più profondi nei mesi invernali mentre nell'estate 2014 la componente autoctona, a basso peso molecolare, ha dominato il DOM in tutta la colonna d'acqua. Il monitoraggio dell'abbondanza relativa di CDOM si è poi dimostrato importante nella valutazione degli effetti sul lago dell'evoluzione climatica in atto. Infatti, nel mese di febbraio, cioè in un periodo stagionale normalmente di bassa produzione algale, la produzione autoctona autotrofa è risultata essere il maggior costituente del TOC nella zona epilimnica, fatto questo da porre in relazione con le peculiarità climatiche dell'inverno 2014. Si può quindi confermare che, come è emerso dal primo anno di indagini, TEP e CDOM presentano, nel Lago Maggiore, una variabilità spaziale e temporale tale da renderli utili indicatori di eventuali variazioni qualitative della sostanza organica presente in lago.

Bibliografia

- Allredge A., U. Passow, B. Logan. 1993. The abundance and significance of a class of large transparent organic particles in the ocean. *Deep-Sea Res.*, 40: 113 - 140.
- Callieri C. 2010. Single cells and microcolonies of freshwater picocyanobacteria: a common ecology. *J.Limnol.* 69 (2): 257-277.
- Callieri C., R. Bertoni, M. Contesini, F. Bertoni. 2014. Lake level fluctuations boost toxic cyanobacterial "oligotrophic blooms". *PloS One*, 9, 10, e109526.
- Chen H., Zheng B., Song Y., Y. Qin. 2011. Correlation between molecular absorption spectral slope ratios and fluorescence humification indices in characterizing CDOM. *Aquat. Sci.* 73:103–112
- Cory R.M., Boyer E.W., D.M. McKnight. 2011. Spectral Methods to Advance Understanding of Dissolved Organic Carbon Dynamics. In: *Forested Catchments Forest Hydrology and Biogeochemistry*. Eds Levia D. F., Carlyle-Moses D., Tanaka T. Springer Netherlands. vol. 216: 117-135
- de Vicente I., Ortega-Retuerta E., Mazuecos I.P., Pace M.L., Cole J.J., I. Reche. 2010. Variation in transparent exopolymer particles in relation to biological and chemical factors in two contrasting lake districts. *Aquat. Sci.* 72:443–453
- Grossart H.P., M. Simon, B.E. Logan. 1997. Formation of macroscopic organic aggregates (lake snow) in a large lake: the significance of transparent exopolymeric particles, phytoplankton, and zooplankton. *Limnol. Oceanogr.* 42: 1651-1659.
- Helms J.R., Stubbins A., Ritchie J.D., Minor E.C., Kieber D.J., K. Mopper. 2008. Absorption spectral slopes and slope ratios as indicators of molecular weight, source, and photobleaching of chromophoric dissolved organic matter. *Limnol. Oceanogr.* 53:955–969
- Passow U. 2002. Transparent exopolymer particles (TEP) in aquatic environments. *Prog. Oceanogr.* 55: 287–333.
- Passow U., A.L. Allredge. 1995. A dye-binding assay for the spectrophotometric measurement of transparent exopolymer particles (TEP). *Limnol. Oceanogr.* 40: 1326–1335.