

# Linea 3.1.2 Struttura, dinamica e caratteristiche funzionali delle comunità biologiche dominate da macrofite e da alghe planctoniche nella Laguna di Venezia

*coordinato da C.N.R. Istituto di Scienze Marine (ISMAR), Venezia*

## WP4 Caratteristiche chimiche e chimico-fisiche della sostanza organica nella laguna di Venezia

*Michele Giani, Daniela Berto, Fabio Savelli, Laura Spano\*,  
Federico Rampazzo*



ICRAM

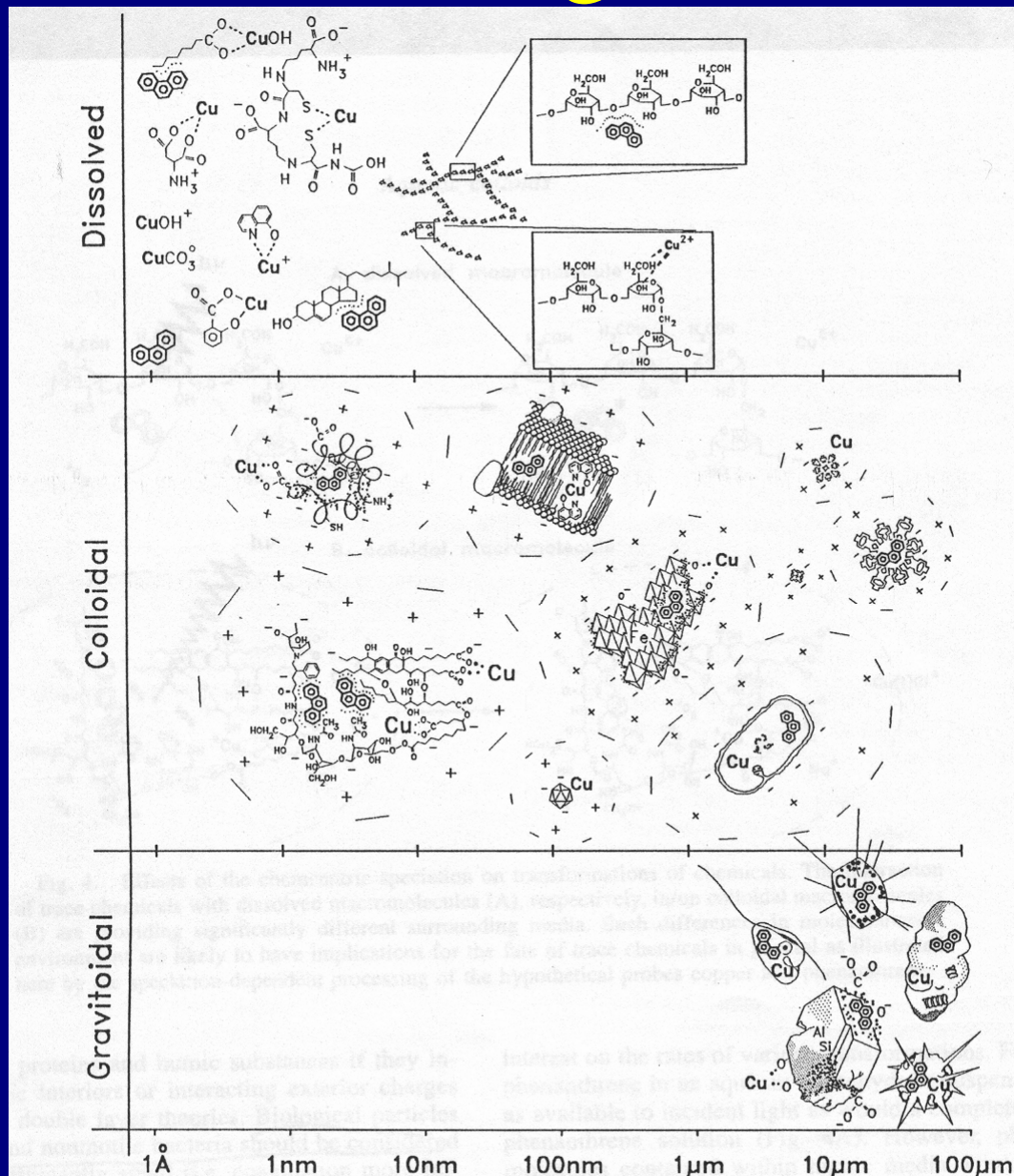
Istituto Centrale per la Ricerca  
scientifica e tecnologica Applicata al Mare Chioggia

\*Dip. Chimica Fisica Università di Venezia

# Perché studiare la sostanza organica?

Le caratteristiche della sostanza organica determinano il destino di molte classi di inquinanti sia inorganici (metalli pesanti) che organici (idrocarburi aromatici policiclici, policlorobifenili, ecc.)

L'origine della sostanza organica può influenzare la sua degradabilità da parte dei batteri ed il consumo di ossigeno nei processi ossidativi



# Obiettivi

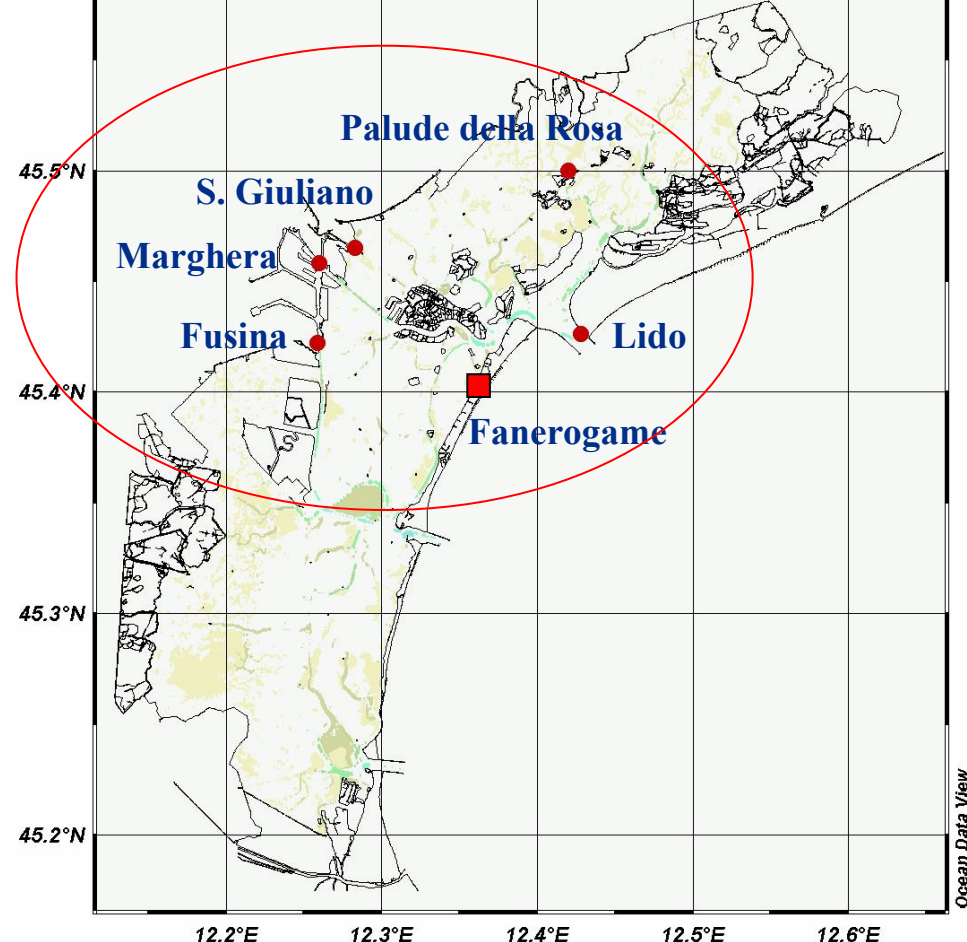
- > Determinare la rilevanza della frazione organica disciolta rispetto a quella particellata in differenti periodi stagionali
- > Caratterizzare le frazioni umiche disciolte
- > Valutare il contributo della sostanza organica particellata di origine terrestre

# Campionamenti

- in 6 stazioni
- in 4 periodi stagionali (ottobre 2004, gennaio, aprile, luglio 2005)

# Parametri misurati

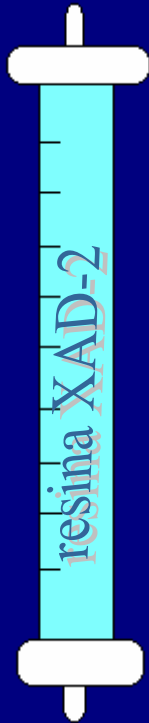
- carbonio organico disciolto
- carbonio organico particellato
- azoto particellato
- carboidrati disciolti
- carboidrati particellati
- CDOM
- $\delta^{13}\text{C}$  nel POC
- frazioni umiche UV, pesi molecolari
- frazioni fulviche UV, pesi molecolari



- **DOC**: filtrazione su filtri in fibra di vetro GF/F. raccolta del filtrato in vials con aggiunta di  $\text{HgCl}_2$ , acidificazione ed analisi mediante ossidazione catalitica ad alta temperatura con Total Organic Carbon analyser
- **POC, TPN**: filtrazione su filtri in fibra di vetro, conservazione a  $-20^\circ\text{C}$ , acidificazione ed analisi mediante analizzatore elementare CHNS-O.
- **DCHO/PCHO**: riduzione ad alditoli con  $\text{KBH}_4$ , oxidation with  $\text{KIO}_4$  e reazione con MBTH (3-metil-2-benzotiazolinone idrazone idrocloruro), lettura spettrofotometrica utilizzando glucosio come standard.
- **$\delta^{13}\text{C}$** : filtrazione su filtri in fibra di vetro GF/F. trattamento con acido, combustione catalitica ad alta temperatura accoppiata con Isotope Ratio Mass Spectrometry

# Estrazione sostanze umiche disciolte

Acqua di mare pH 2



una resina polimerica polistirenica adsorbente (Amberlite XAD-2) è stata utilizzata per la separazione di sostanze umiche da altri componenti, quali carboidrati e proteine

acidificazione con  
HCl 6N



acidi fulvici



acidi umici



spettri UV-Visibile  
 $\delta^{13}\text{C}$ , C, N

carboidrati,  
proteine

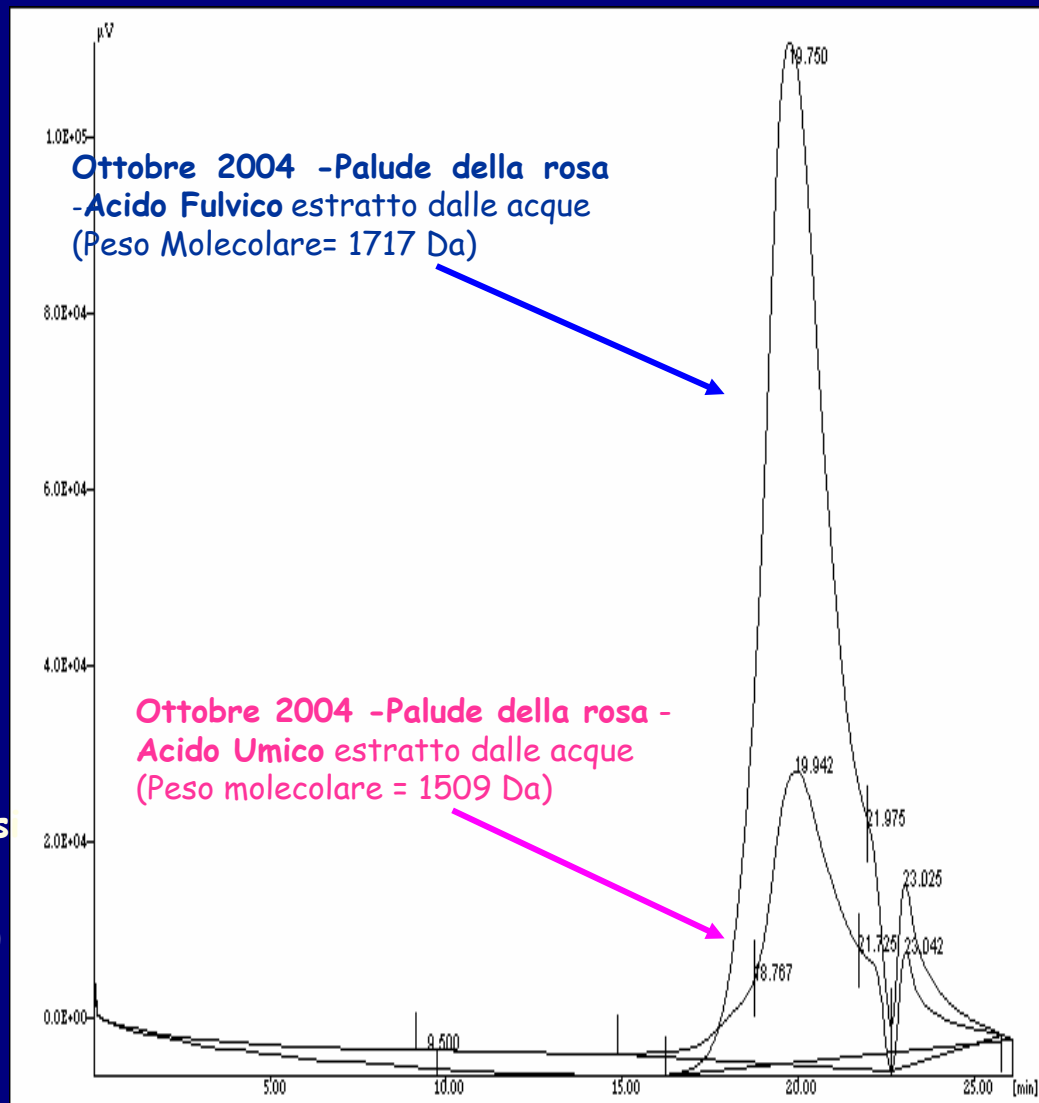
sostanze umiche



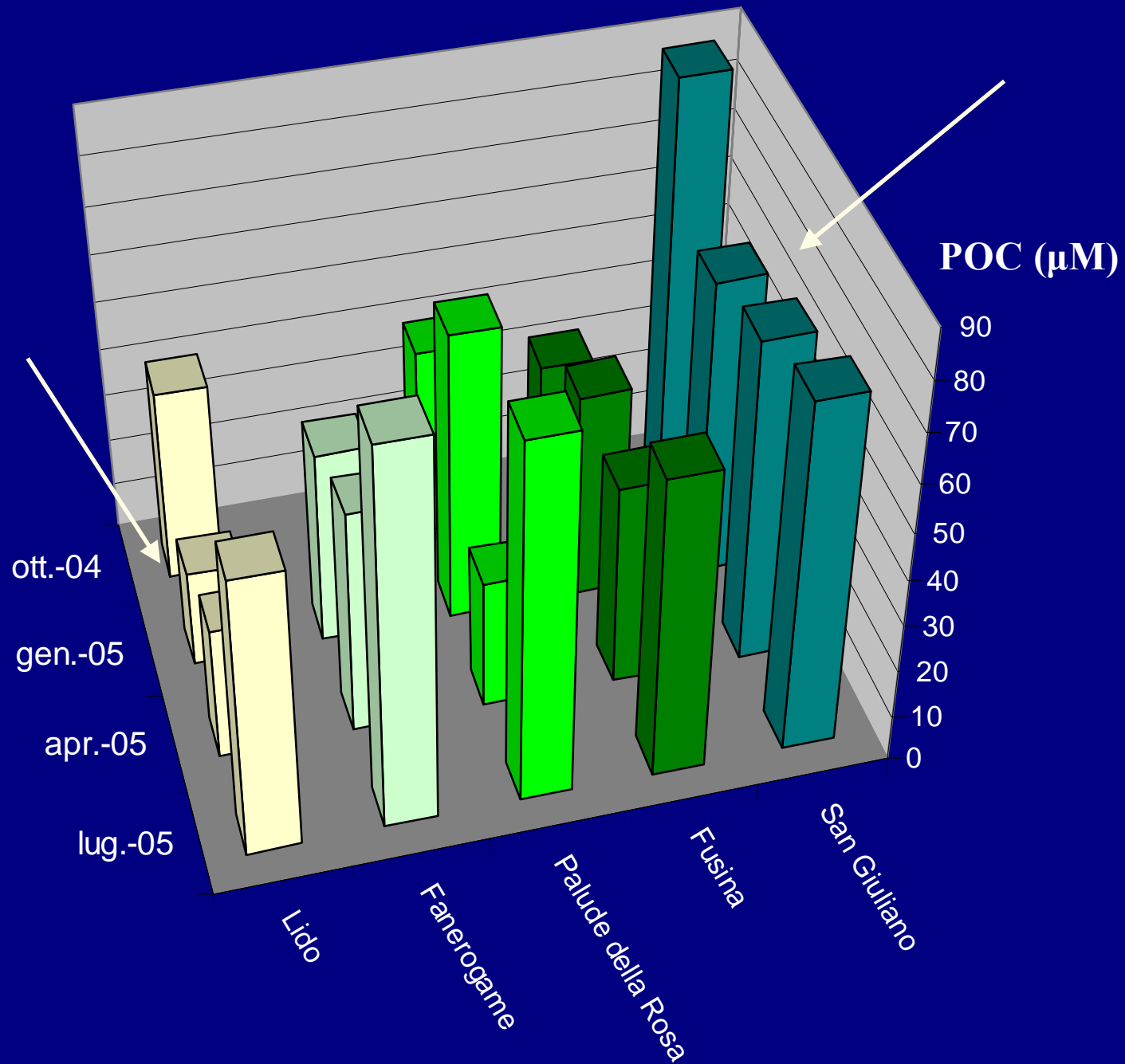
Lavaggio con acqua MilliQ ed eluizione frazione  
umica con idrossido di ammonio in metanolo (5%)

# Determinazione del peso molecolare delle frazioni umiche disciolte mediante HPLC - SEC (cromatografia ad esclusione molecolare)

- Fase mobile:
  - 0.2M Tampone fosfato (pH 6.8)
  - 20% Acetonitrile
- Flusso: 0.5 ml /minuto
- Volume di iniezione : 20  $\mu$ l
- Colonna:
  - TSK G4000PW<sub>XL</sub> (Tosoh Bioscience)
  - 30cmx7.8 mm ID
  - Range esclusione molecolare:  $10^3$ - $7 \times 10^5$  Da
- Rivelatore: UV -VIS a 254 nm
- Standard: Polistirene sulfonato con pesi molecolari di 1400, 6800, 17000, 49000, 150000, 990000 Da)

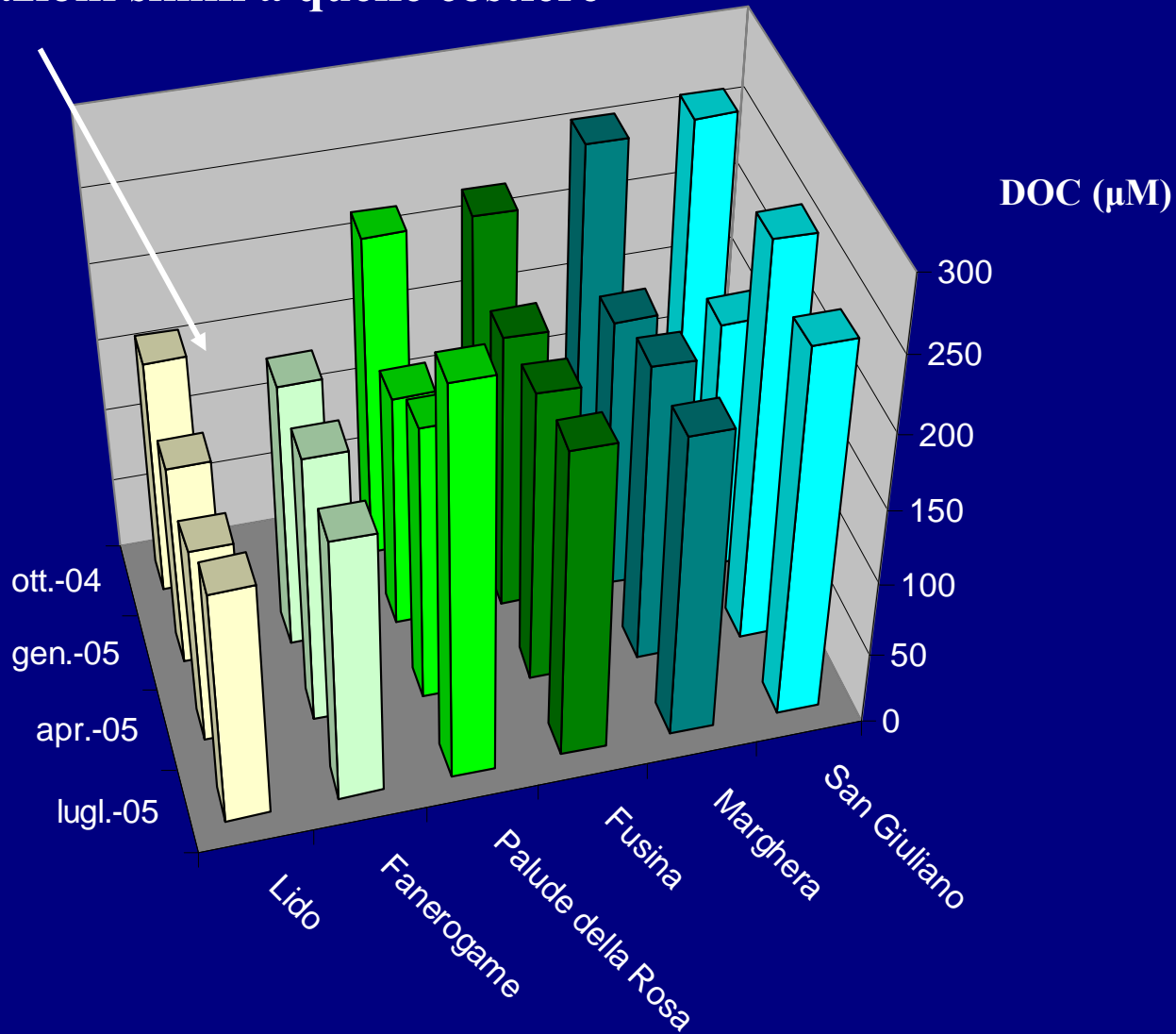


# Carbonio organico particellato

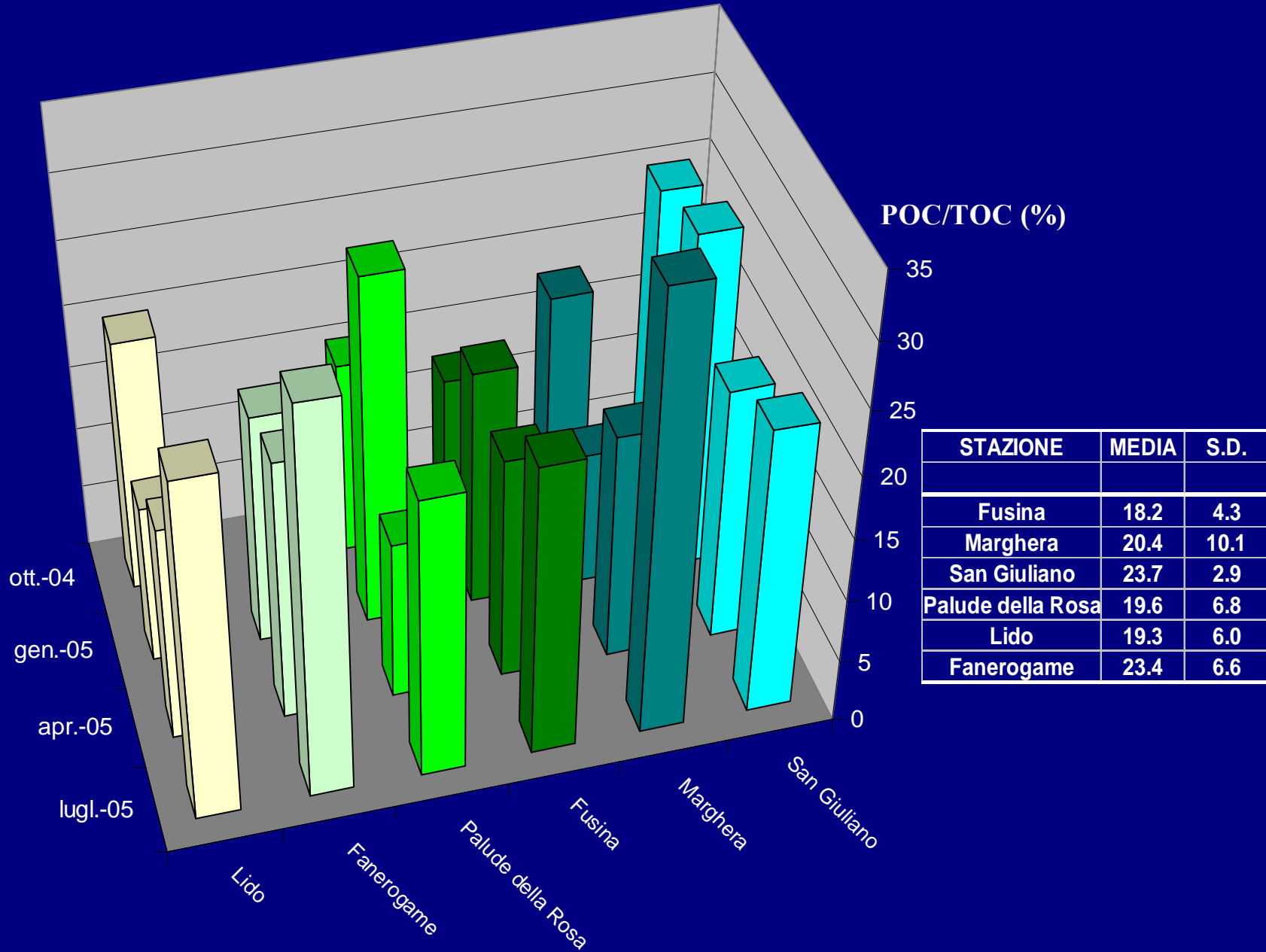


# Carbonio organico disciolto

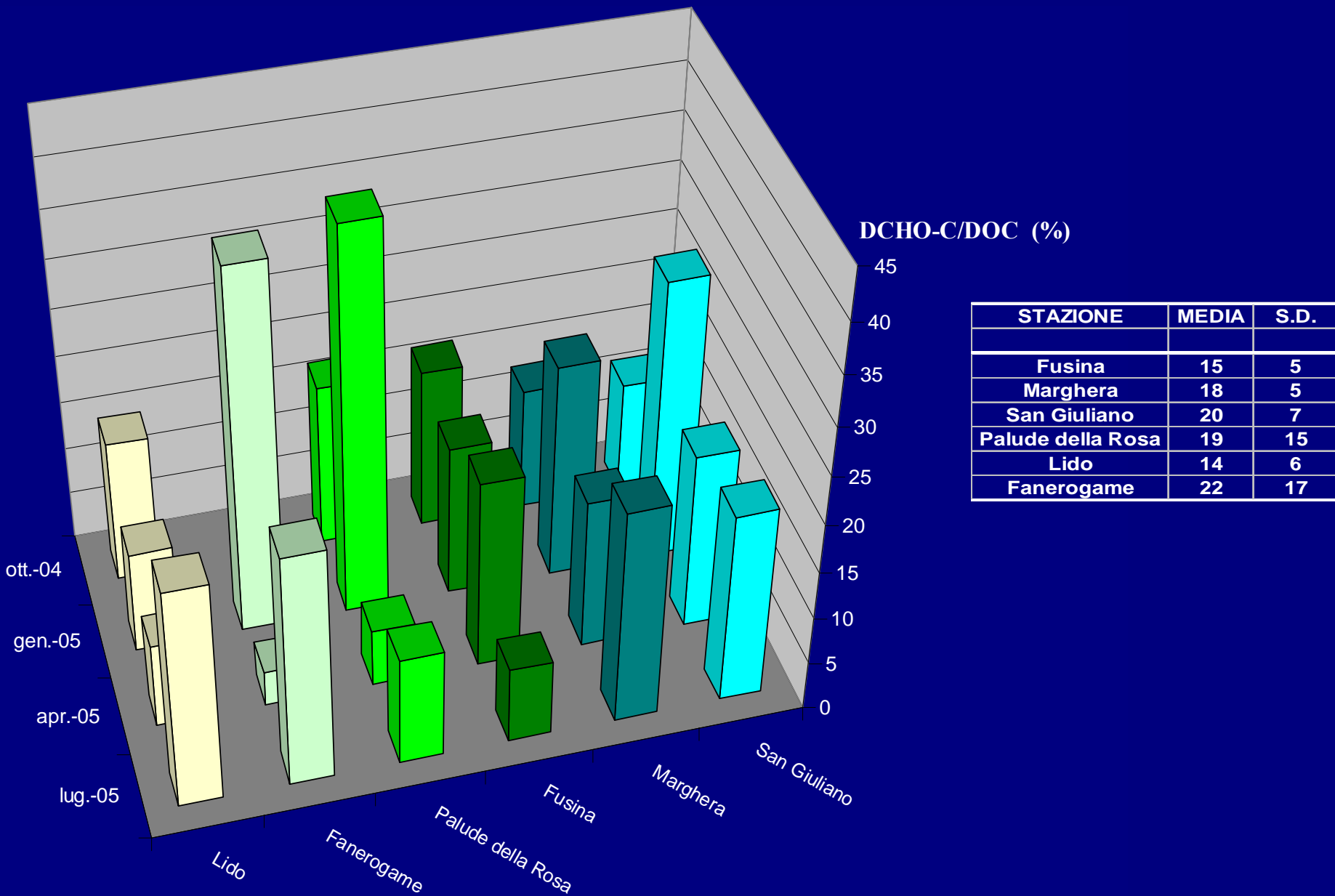
Concentrazioni simili a quelle costiere



# Incidenza del carbonio organico particellato sul carbonio organico totale

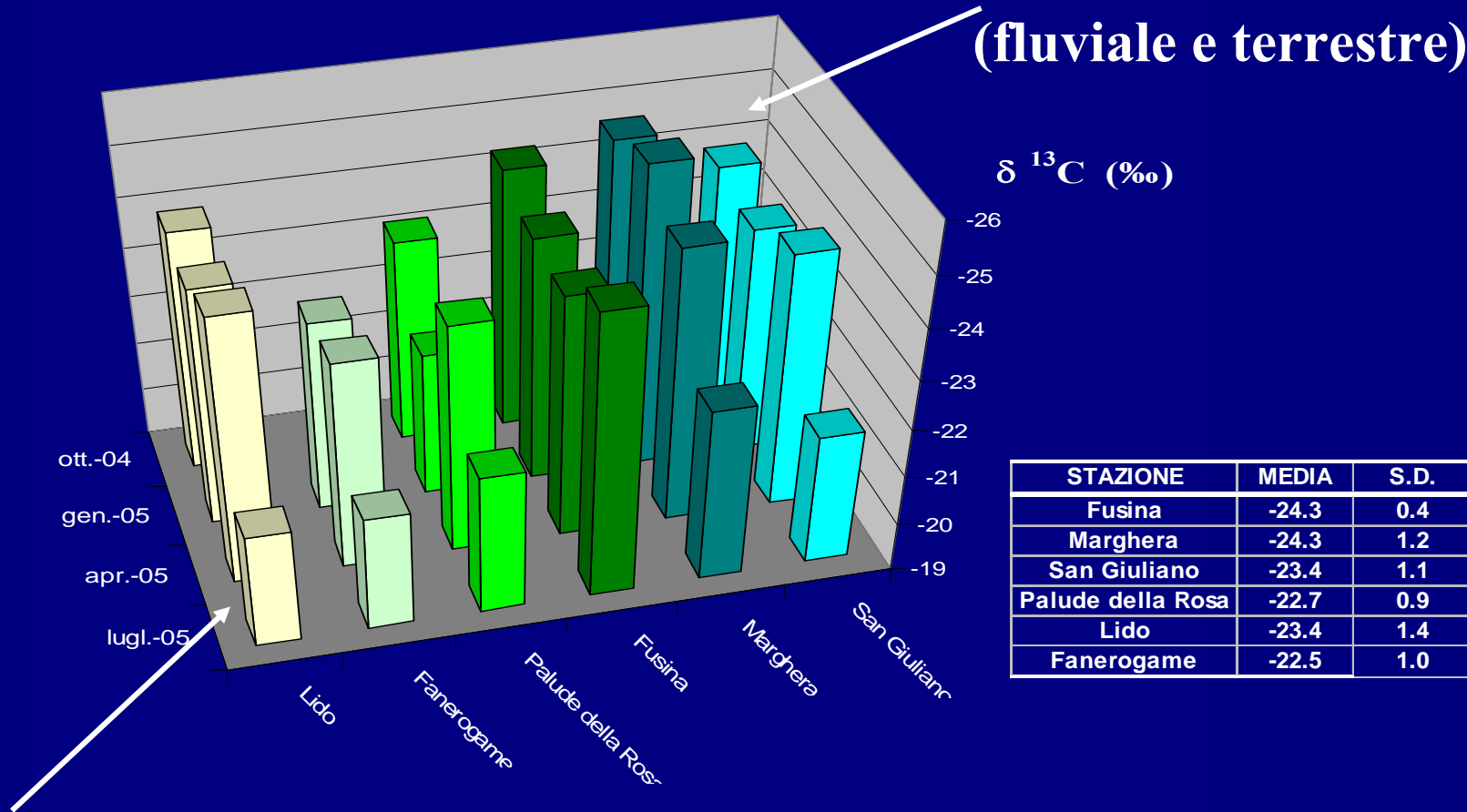


# Incidenza dei carboidrati sul carbonio organico disciolto



# Origine del carbonio organico particellato

> contributo alloctono  
(fluviale e terrestre)



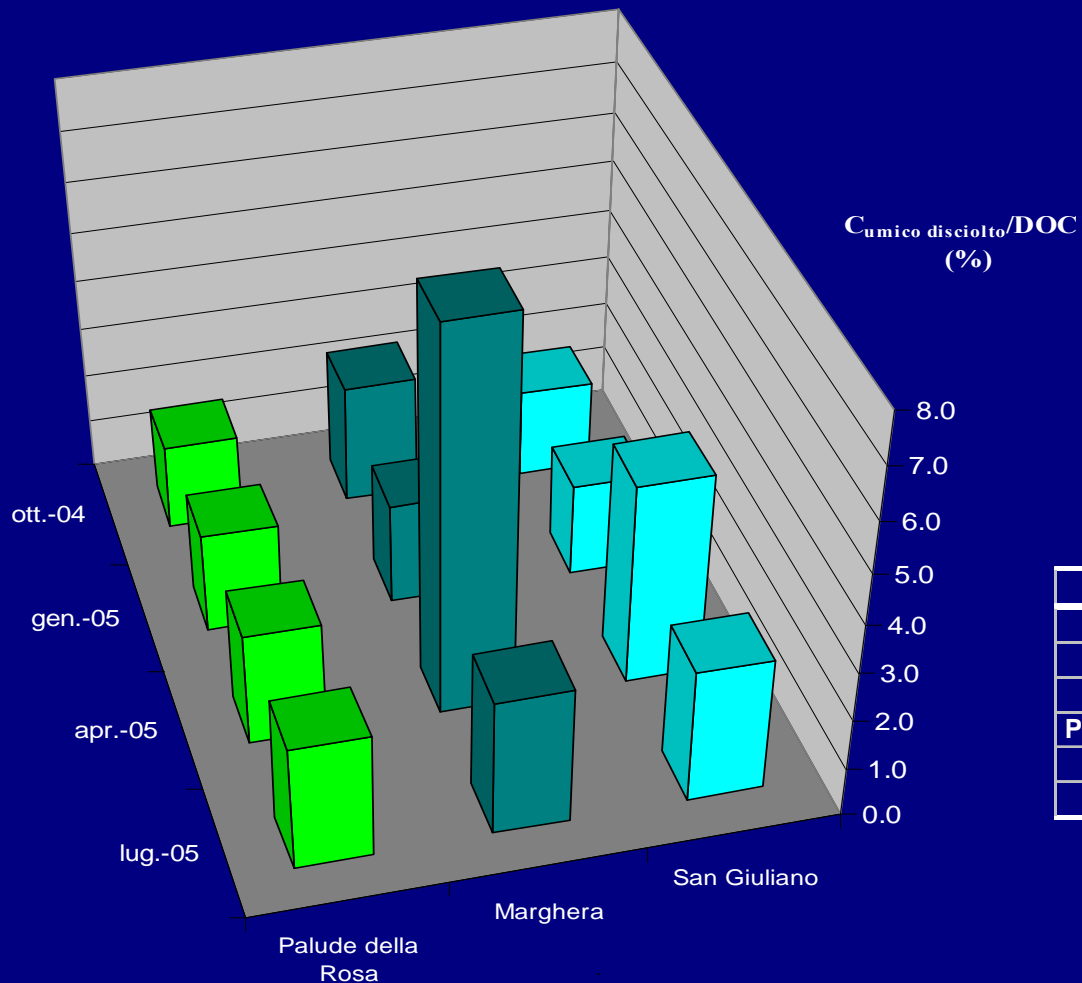
Origine planctonica

# Confronto laguna di Venezia - Nord Adriatico

Parametro	Località	Concentrazione ( $\mu\text{mol/L}$ )	Riferimento
DOC	laguna di Venezia	$217 \pm 16$	Progetto di ricerca Corila (2004-2006)
	bocca del Lido	$149 \pm 5$	Progetto di ricerca Corila (2004-2006)
	Nord Adriatico bassa salinità	147	Giani et al, 2005
DCHO-C	laguna di Venezia	$37.7 \pm 6.1$	Progetto di ricerca Corila (2004-2006)
	bocca del Lido	$22.0 \pm 14.4$	Progetto di ricerca Corila (2004-2006)
	Nord Adriatico superficie	11.9 - 32.4	Pettine et al., 2001
POC	laguna di Venezia	$57 \pm 12$	Progetto di ricerca Corila (2004-2006)
	bocca del Lido	$17 \pm 6$	Progetto di ricerca Corila (2004-2006)
	Nord Adriatico bassa salinità	22	Giani et al., 2005
TPN	laguna di Venezia	$8.9 \pm 1.7$	Progetto di ricerca Corila (2004-2006)
	bocca del Lido	$5.8 \pm 1.0$	
	Nord Adriatico bassa salinità	2.8	Giani et al., 2005

- carbonio organico disciolto (DOC)  $\approx$  1.5 volte più elevati in laguna
- carboidrati disciolti (DCHO) 1-3 volte superiori in laguna
- carbonio organico particellato (POC)  $\approx$  2.6 volte superiori in laguna
- azoto totale particellato (TPN)  $\approx$  3 volte più elevati in laguna

# Stima dell'incidenza degli acidi umici sul carbonio organico disciolto

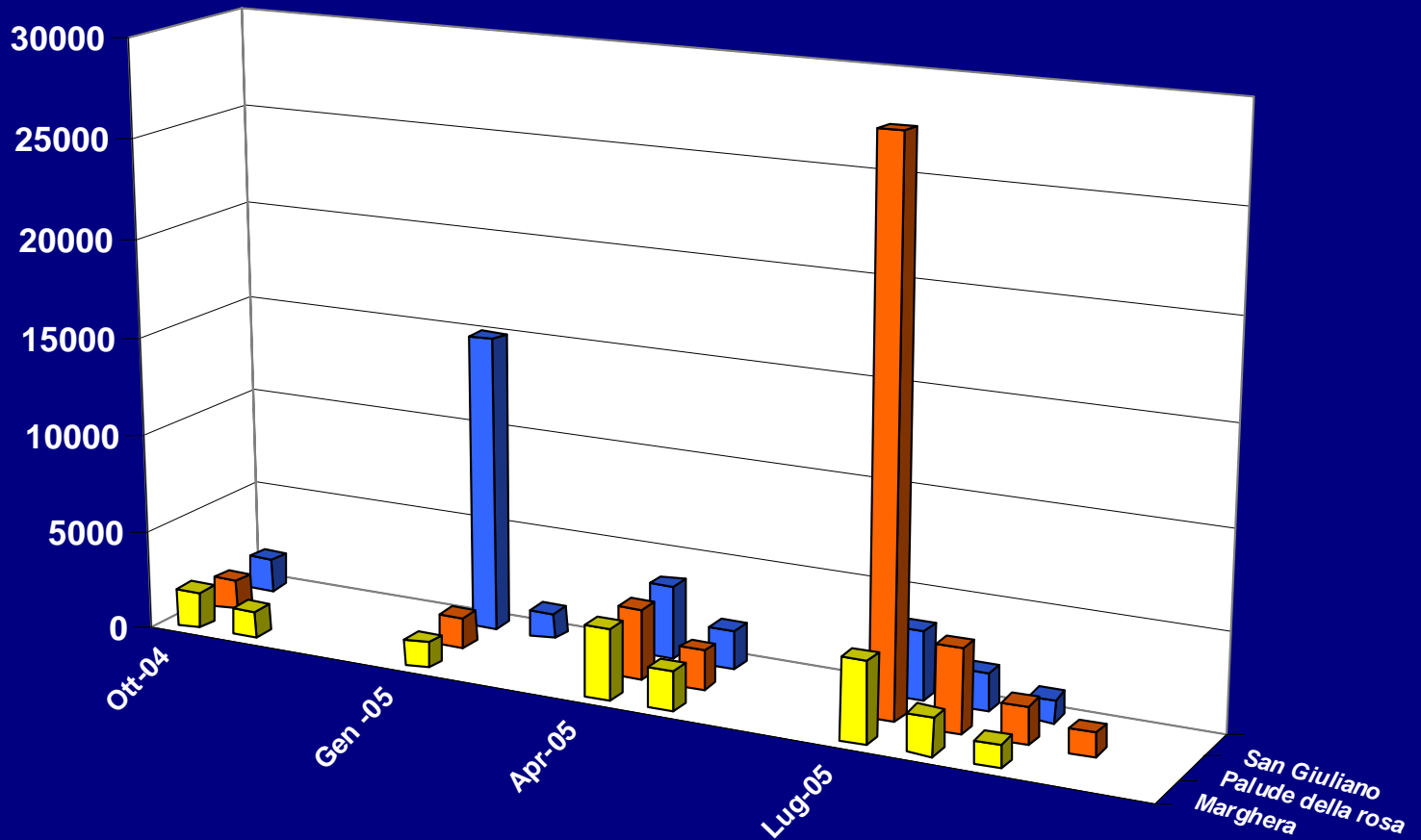


STAZIONE	MEDIA	S.D.
Marghera	3.7	2.7
San Giuliano	2.3	0.6
Palude della Rosa	2.5	0.6

# Pesi molecolari delle frazioni umiche estratte dall'acqua

■ Marghera    ■ Palude della rosa    ■ San Giuliano

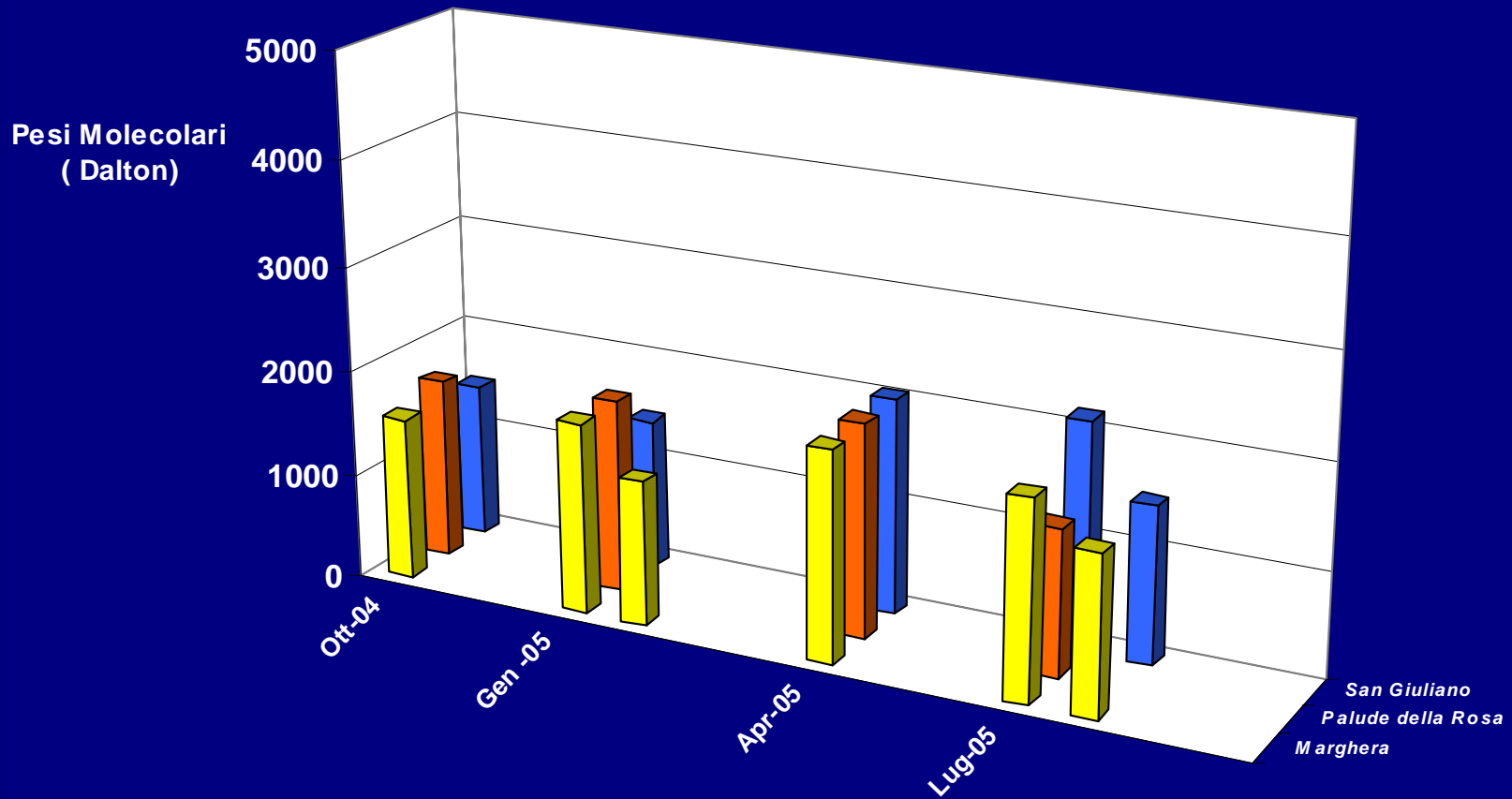
*Pesi molecolari  
(Dalton)*



Range: 1100-28000 dalton

# Pesi molecolari delle frazioni fulviche estratte dall'acqua

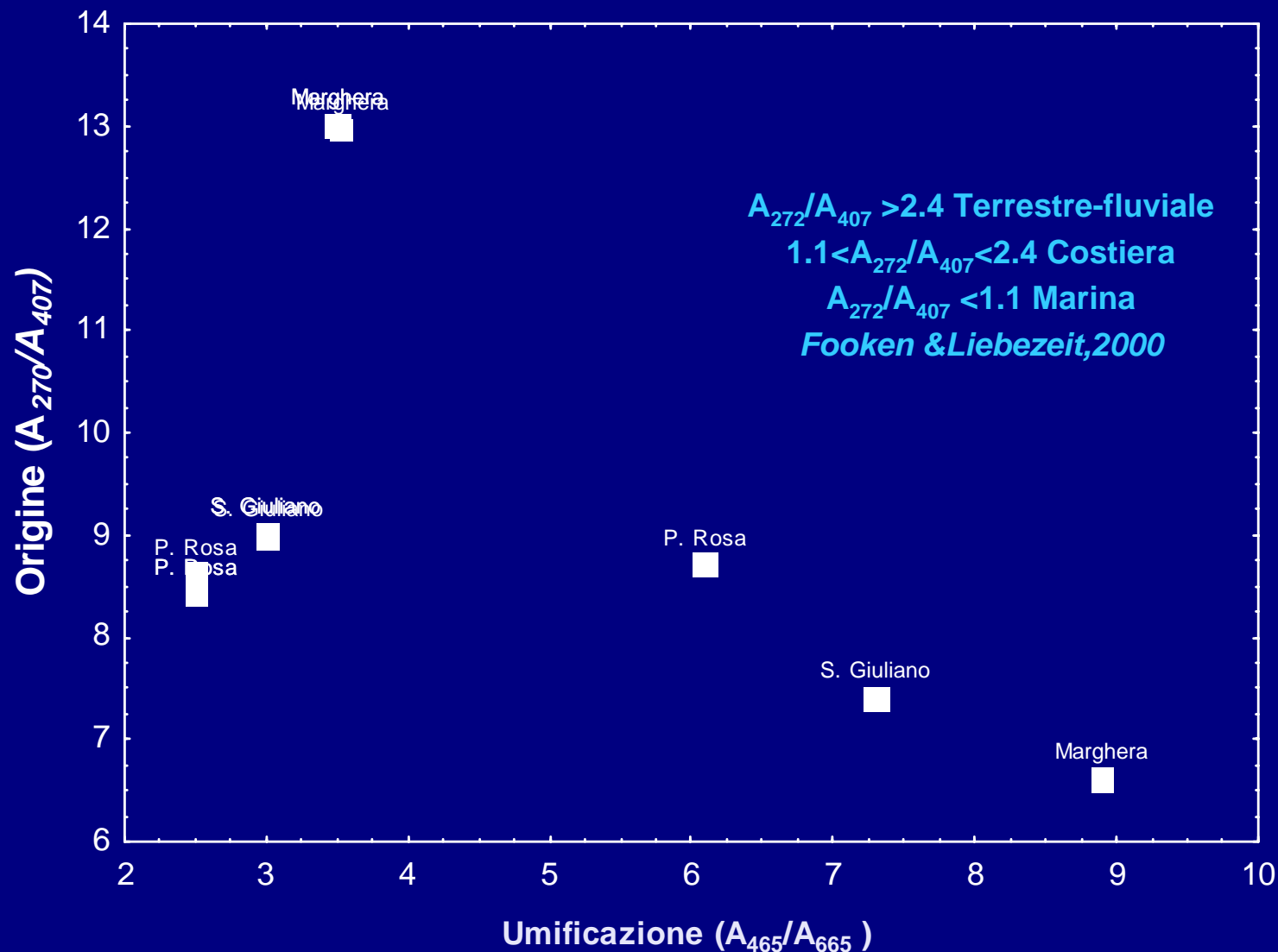
■ Marghera    ■ Palude della Rosa    ■ San Giuliano



Range: 1400-2200 dalton

# Caratteristiche spettroscopiche delle frazioni umiche estratte dall'acqua della laguna

## Origine in funzione dell'umificazione di acido umico nell'acqua



# Il rapporto $A_{465}/A_{665}$

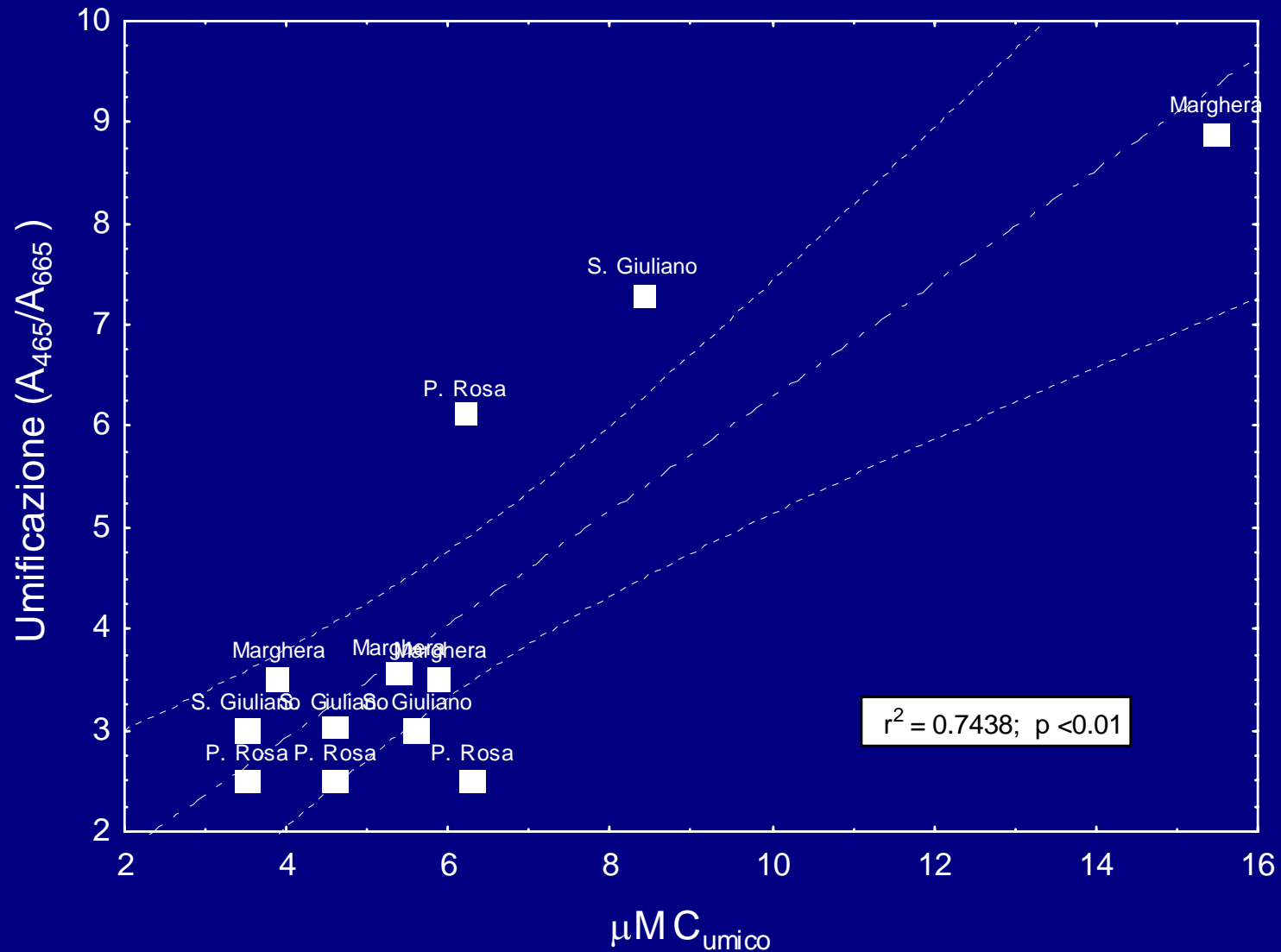
- Tale rapporto viene usato come indice del grado di umificazione ovvero del grado di condensazione dei gruppi cromoforici (p. es. gruppi aromatici)
- Il rapporto  $A_{465}/A_{665}$  è inversamente correlato al grado di coniugazione dei cromofori presenti nella sostanza umica (umificazione).

*Schnitzer & Skimmer, 1969*

*El Sayed et al., 1996*

# Caratteristiche spettroscopiche delle frazioni umiche estratte dall'acqua della laguna

## Umificazione in funzione delle concentrazioni di acido umico nell'acqua



# Il parametro S

- $aCDOM$  in funzione di  $\lambda$  segue una relazione esponenziale (Bricaud et al. 1981):

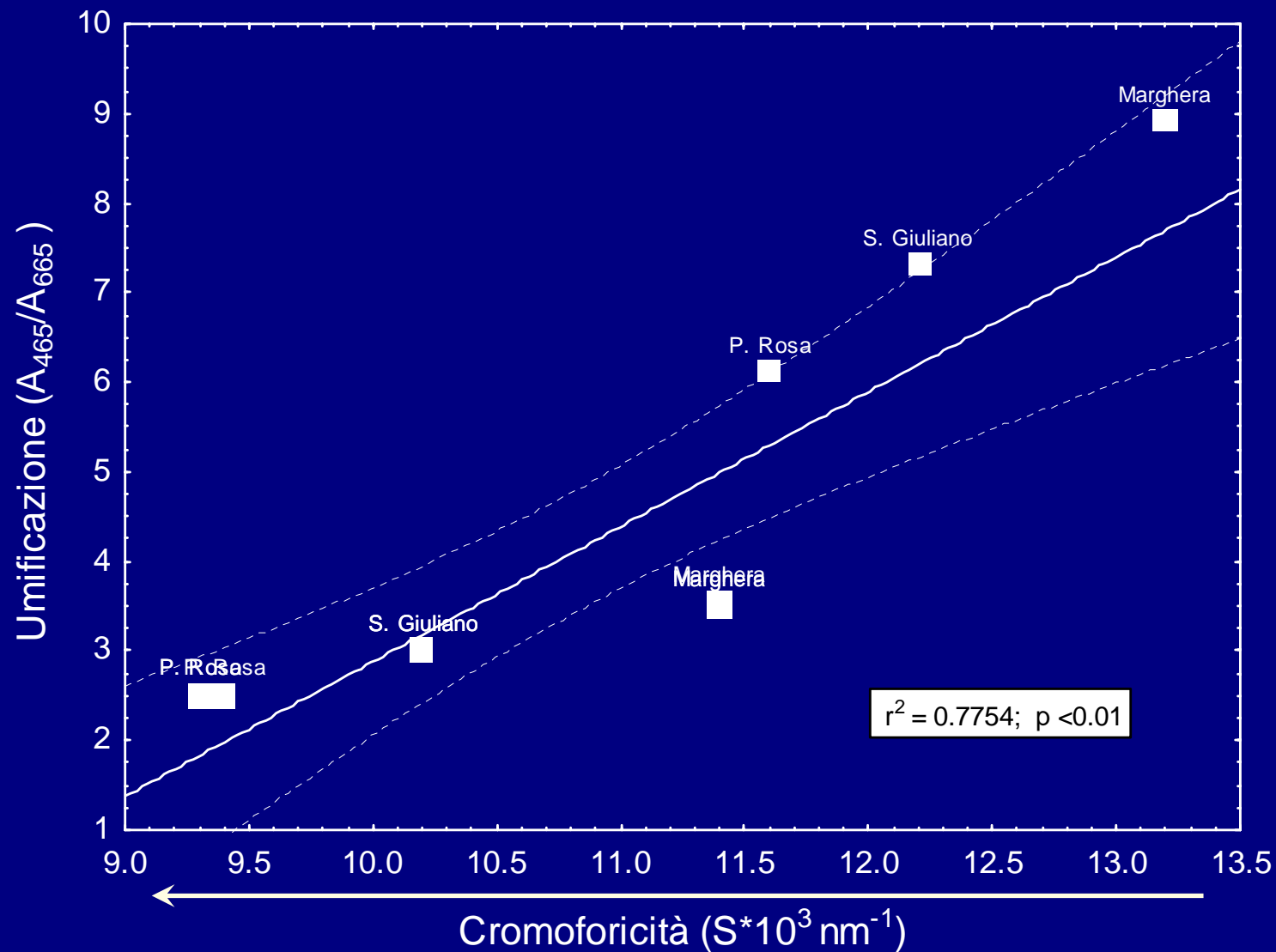
$$aCDOM(\lambda) = aCDOM(\lambda_0) * \exp \{-S(\lambda - \lambda_0)\}$$

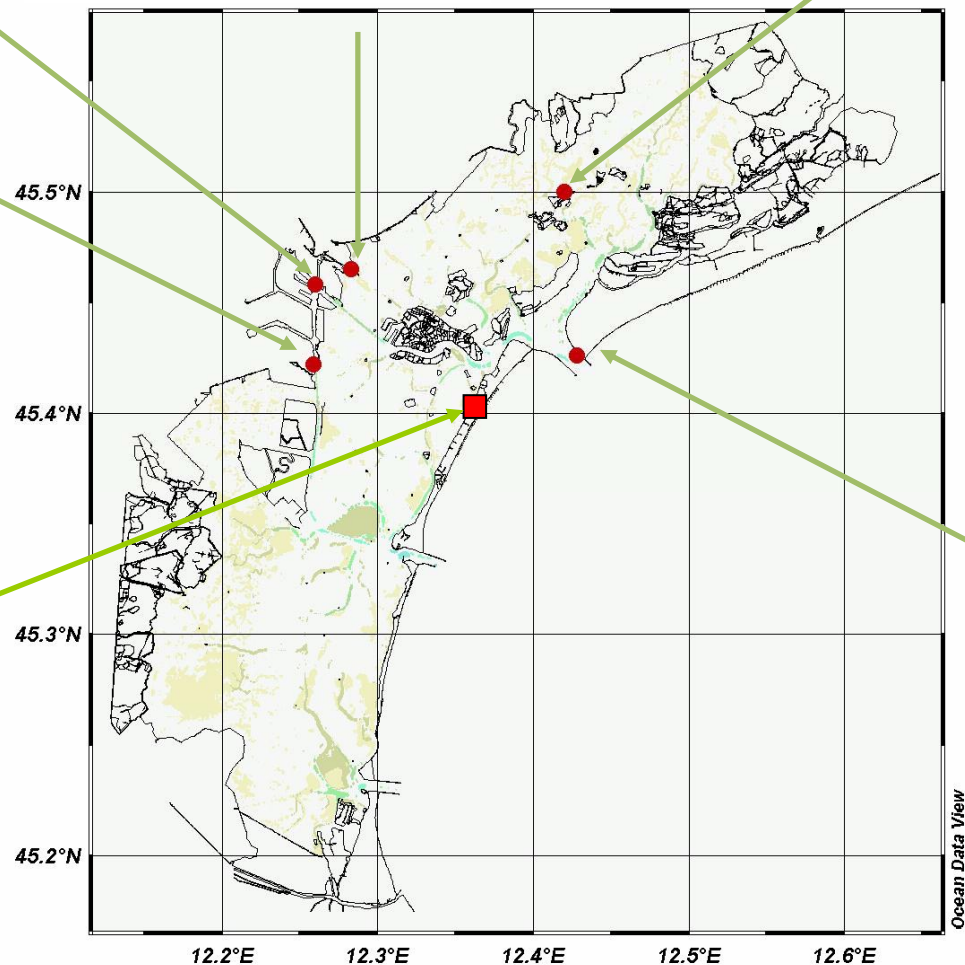
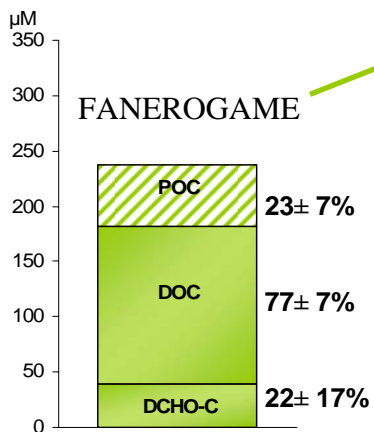
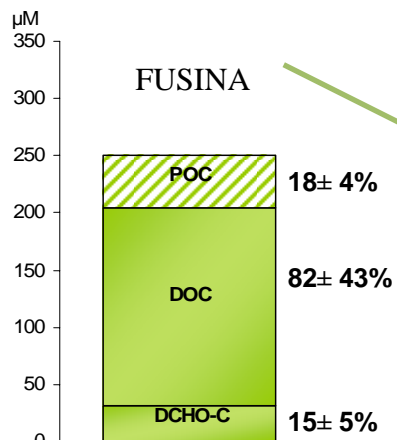
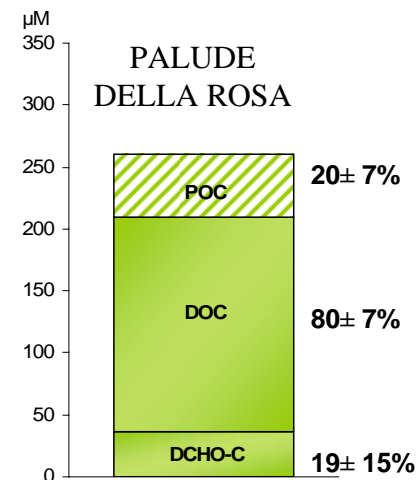
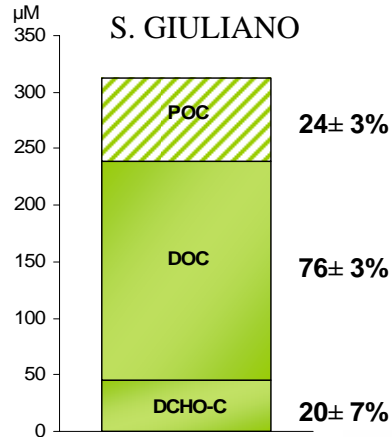
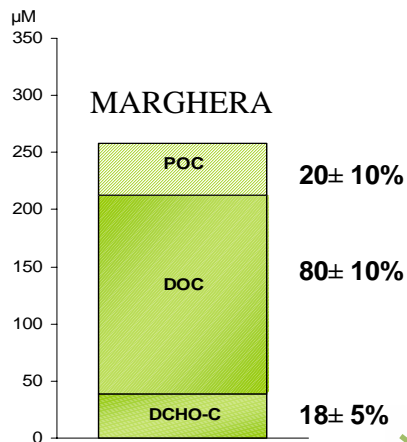
dove  $\lambda_0$  è la lunghezza d'onda iniziale (270 nm)

- S è stato calcolato per interpolazione della funzione  $aCDOM(\lambda)$  in un range compreso tra 270 e 600 nm.
- S rappresenta la pendenza dell'espressione esponenziale e dipende dalla reattività alla radiazione dei gruppi cromofori della materia organica, cioè quanto velocemente diminuisce l'assorbanza all'aumentare di  $\lambda$ .
- Generalmente S aumenta al decrescere del peso molecolare ed al decrescere del carattere aromatico (Blough e Green, 1995).

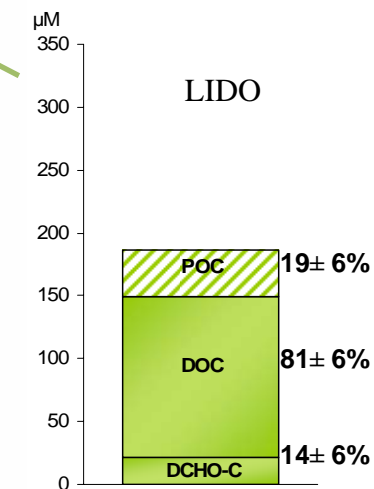
# Caratteristiche spettroscopiche delle frazioni umiche estratte dall'acqua della laguna

## Umificazione in funzione della cromoforicità





Ocean Data View



# Considerazioni preliminari

Prevalenza della sostanza organica disciolta  
il C disciolto costituisce il  $79 \pm 6$  % del C totale

I carboidrati disciolti costituiscono il  $18 \pm 9$ % del C disciolto  
mentre gli acidi umici il  $2.8 \pm 1.6$  %

Variazioni stagionali nella rilevanza del contributo del  
C alloctono rispetto a quello autoctono dovute al  
diverso contributo delle fioriture fitoplanctoniche e  
degli apporti fluviali

Gli acidi umici disciolti nell'acqua lagunare hanno pesi  
molecolari > dei fulvici, alcune frazioni umiche  
raggiungono pesi molecolari di 28000

**Grazie per l'attenzione**