

## Linea 3.12-WP4

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

Michele Giani, Daniela Berto, Fabio Savelli, Federico Rampazzo



**ICRAM**

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

*CORILA Venezia 5 giugno 2007*

# QUALE È IL RUOLO FUNZIONALE DELLA COMPONENTE MICROBICA?

## Obiettivi specifici

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

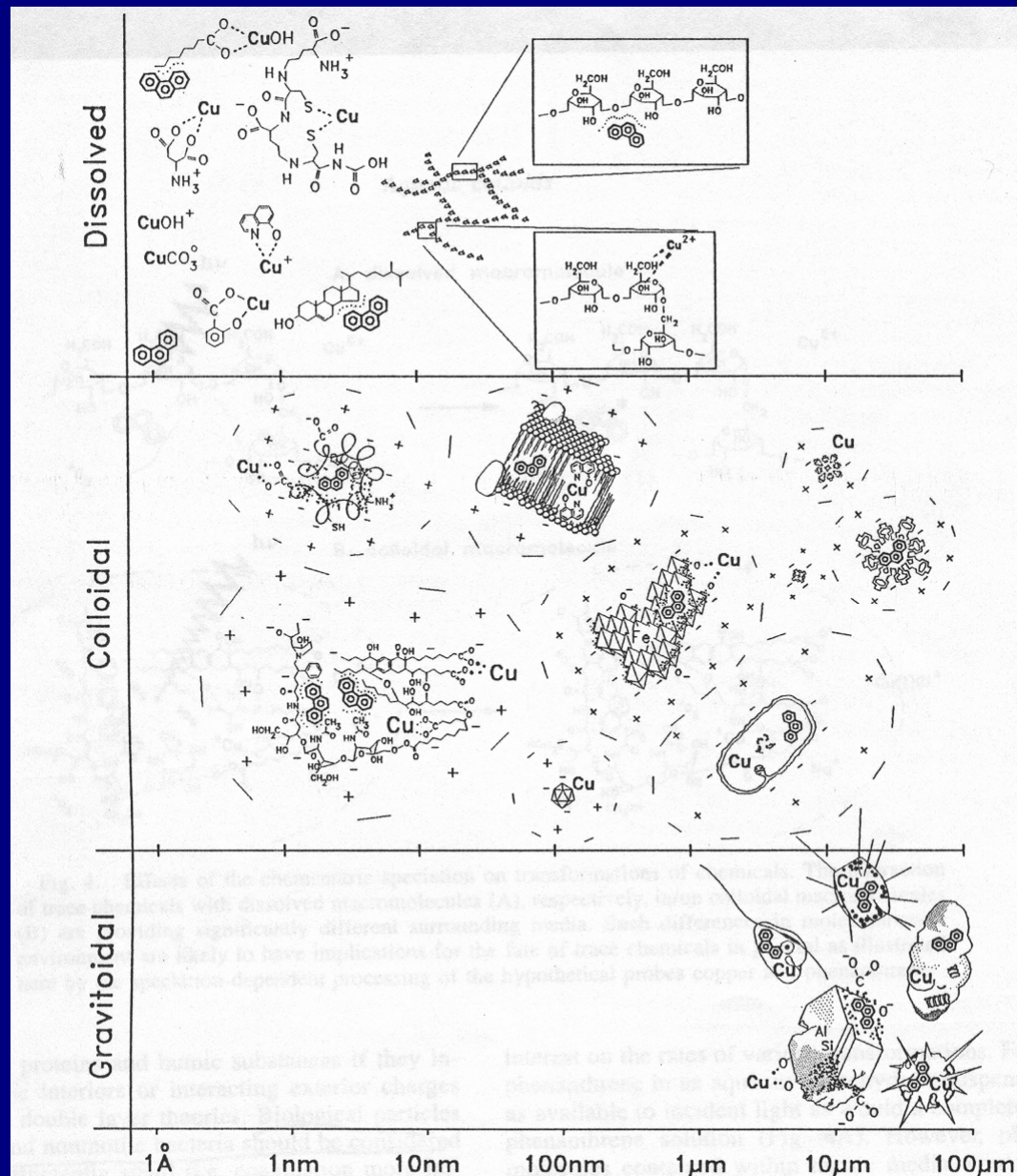
# Ruolo della sostanza organica

Il destino di molti inquinanti come metalli pesanti (Hg, Cd, Cu, ecc.) e molecole organiche (PAH, PCBs, PCDDs, ecc.) è associato al destino della sostanza organica.

L'origine e la composizione della sostanza organica influenza la sua biodegradabilità ed il consumo di ossigeno nei processi ossidativi.

Una rilevante quantità di nutrienti può essere resa disponibile alle alghe attraverso la degradazione batterica della sostanza organica.

La quantificazione dei pool di carbonio organico, unitamente alle velocità di trasformazione tra i differenti comparti, mette le basi per la modellizzazione del funzionamento degli ecosistemi acquatici

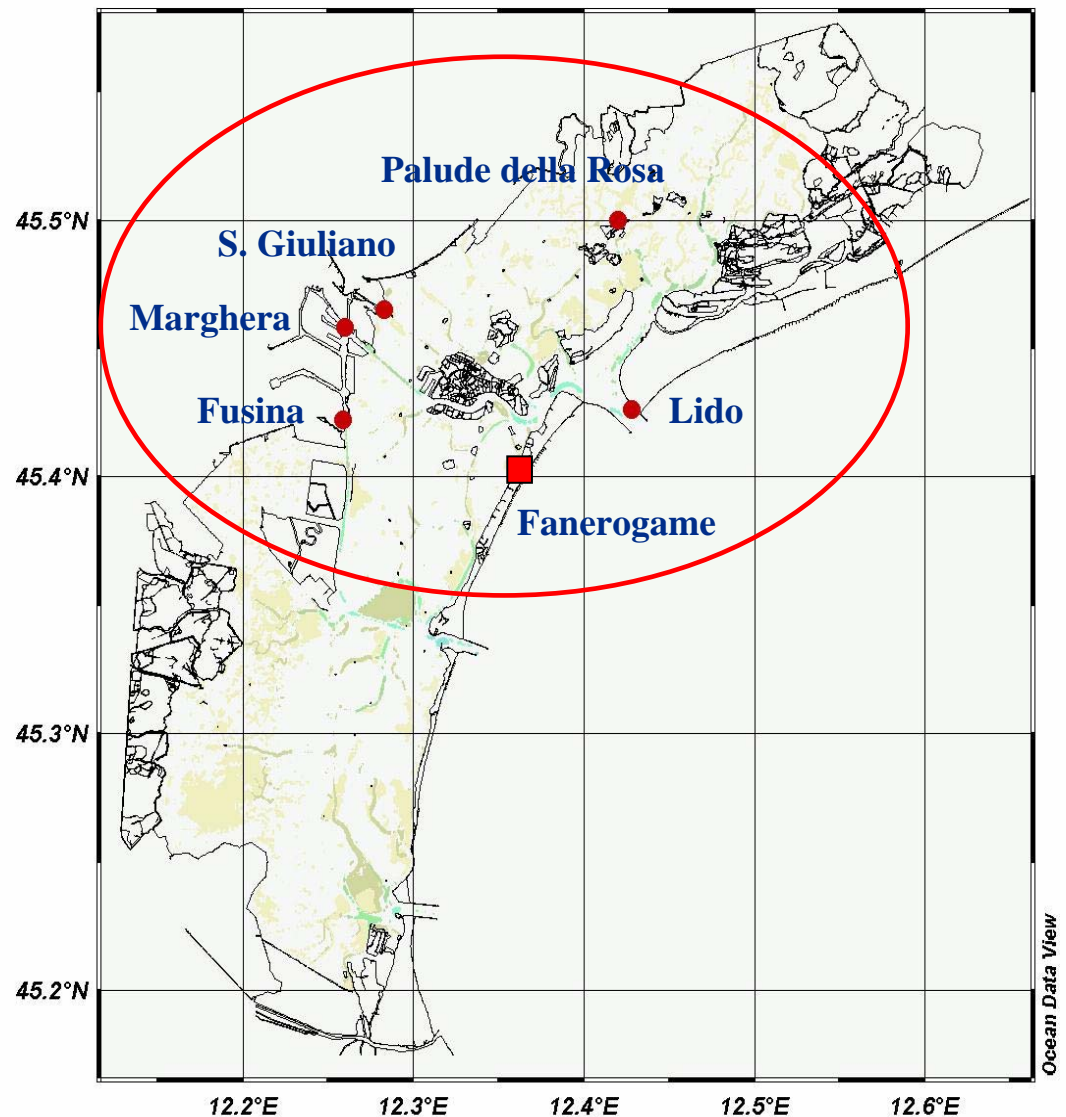


# Campionamento

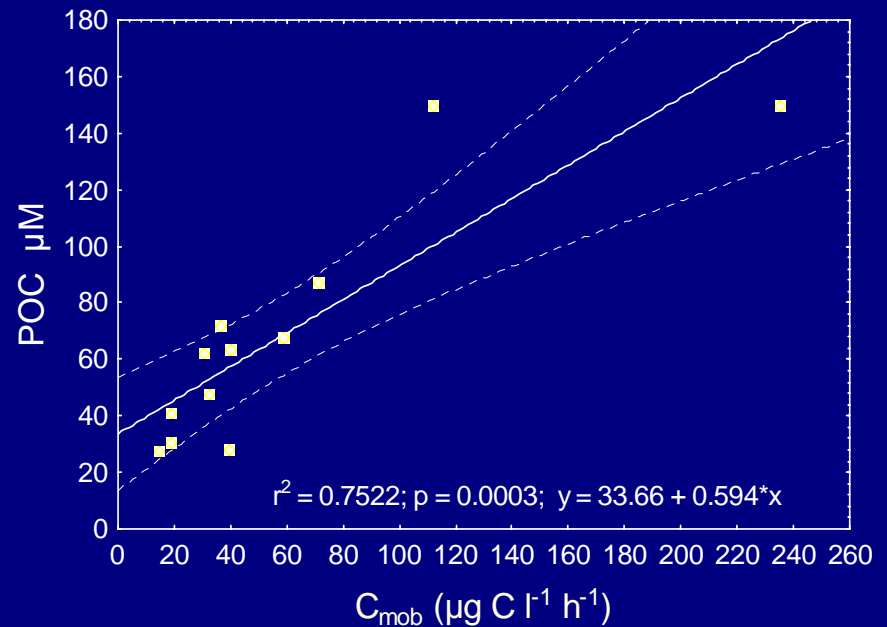
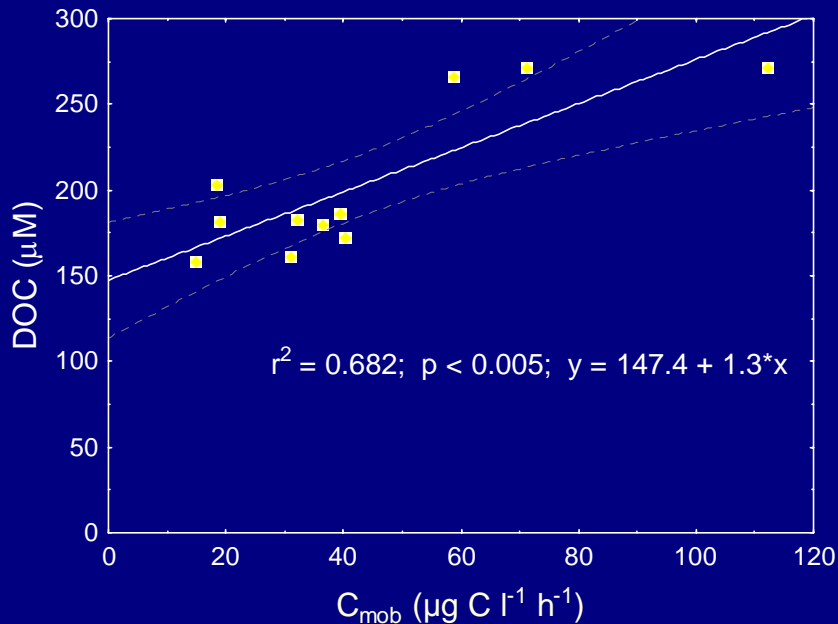
- 6 stazioni
- 5 periodi:  
Ottobre 2004,  
Gennaio, Aprile, Luglio  
Ottobre 2005

## Parameteri

- Carbonio organico disciolto
- Carbon organico particellato
- Azoto particellato
- Carboidrati disciolti
- Carboidrati particellati
- Sostanza organica disciolta cromoforica
- $\delta^{13}\text{C}$  in POC e nelle sostanze umiche
- Pesì molecolari delle sostanze umiche
- Spettri UV-Vis delle sostanze umiche



# Carbonio organico disciolto e carbonio organico potenzialmente mobilizzabile tramite gli enzimi



**Il 29 % del pool di carbonio organico disciolto è potenzialmente mobilizzabile dagli enzimi dei batteri**

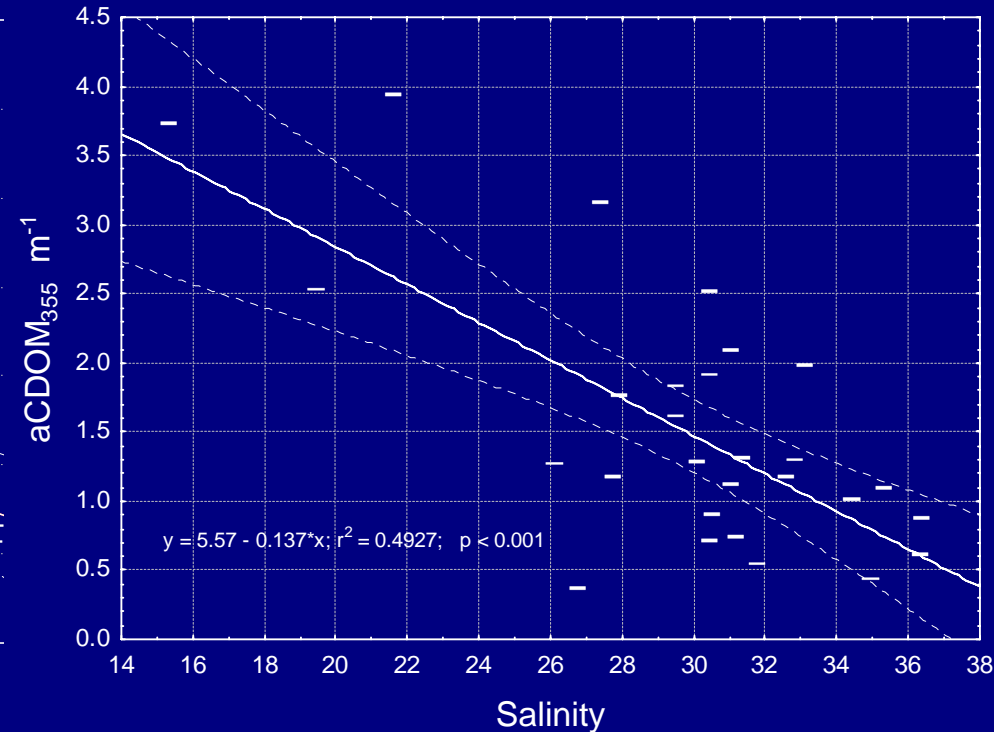
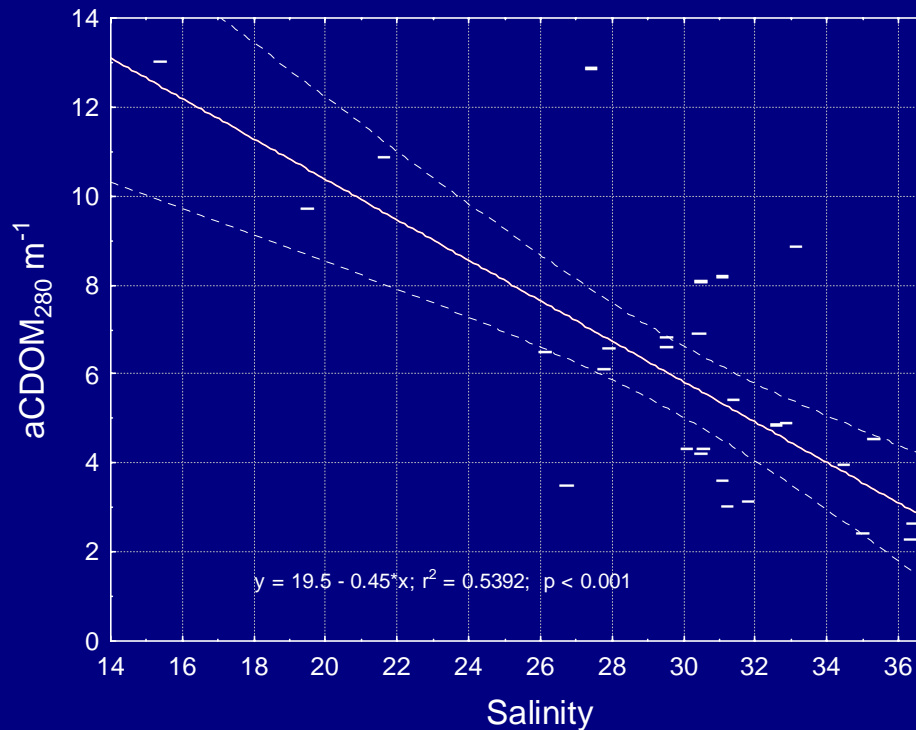
**Il 49 % del pool di carbonio organico particellato è potenzialmente mobilizzabile dagli enzimi dei batteri**

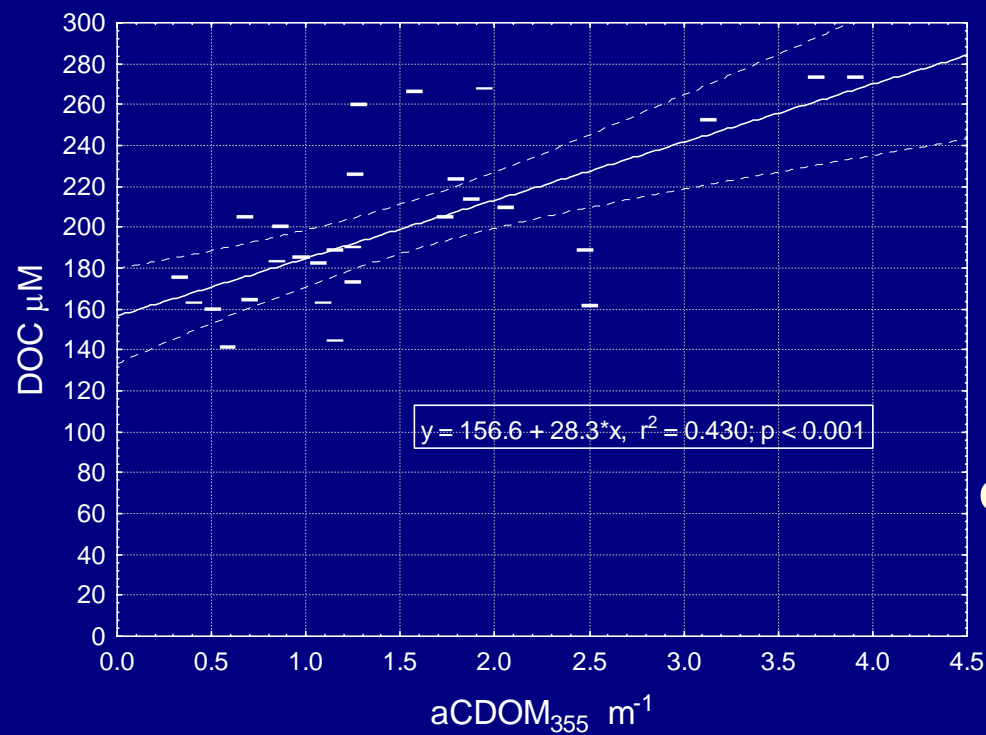
# Sostanza organica disciolta cromoforica

## CDOM

è la frazione della sostanza organica  
disciolta che assorbe nell'ultravioletto e nel visibile

**Apporti di acque fluviali aumentano le concentrazioni di CDOM**

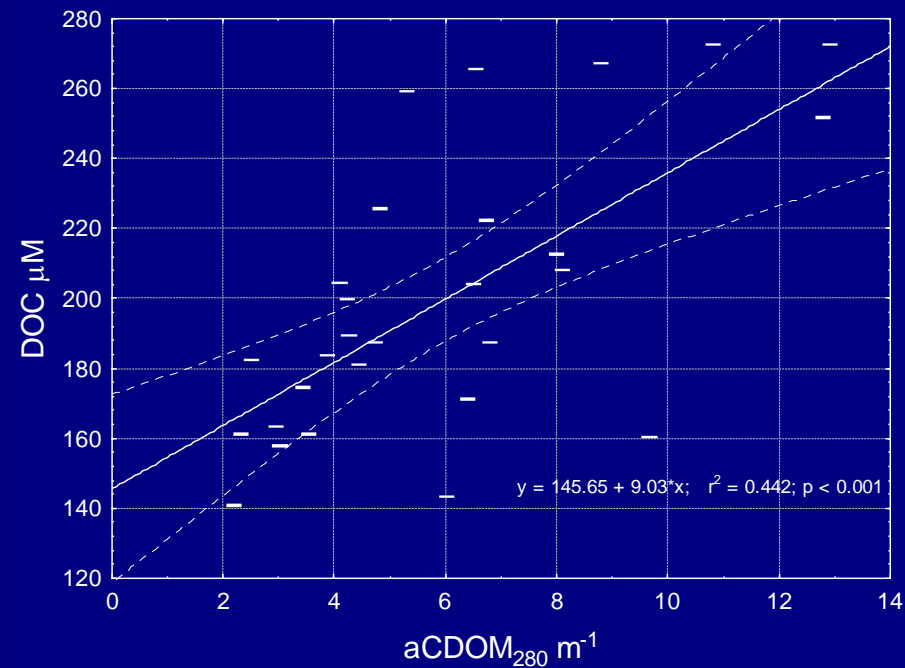




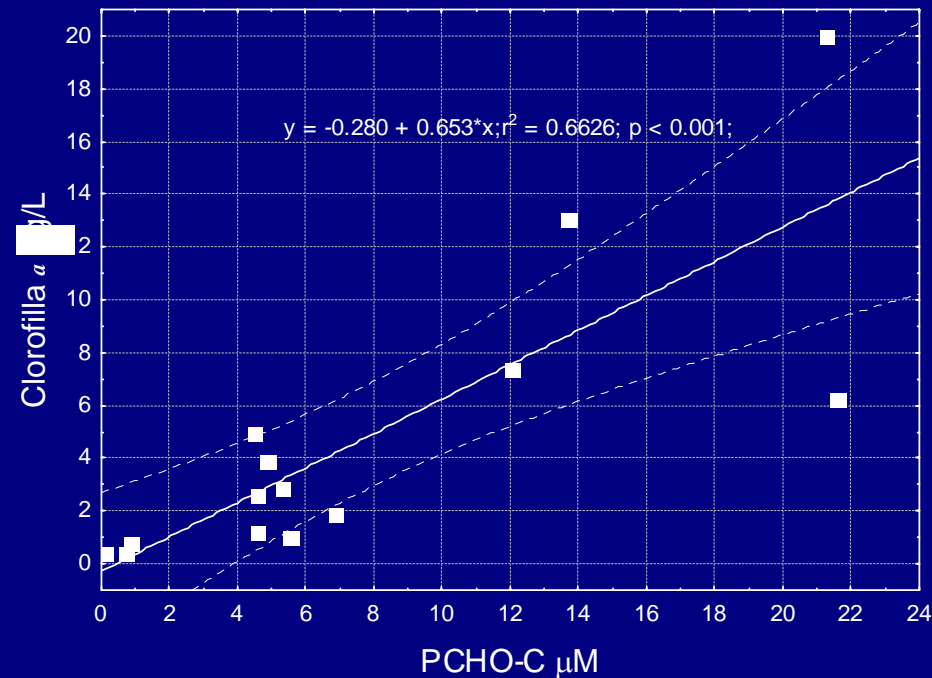
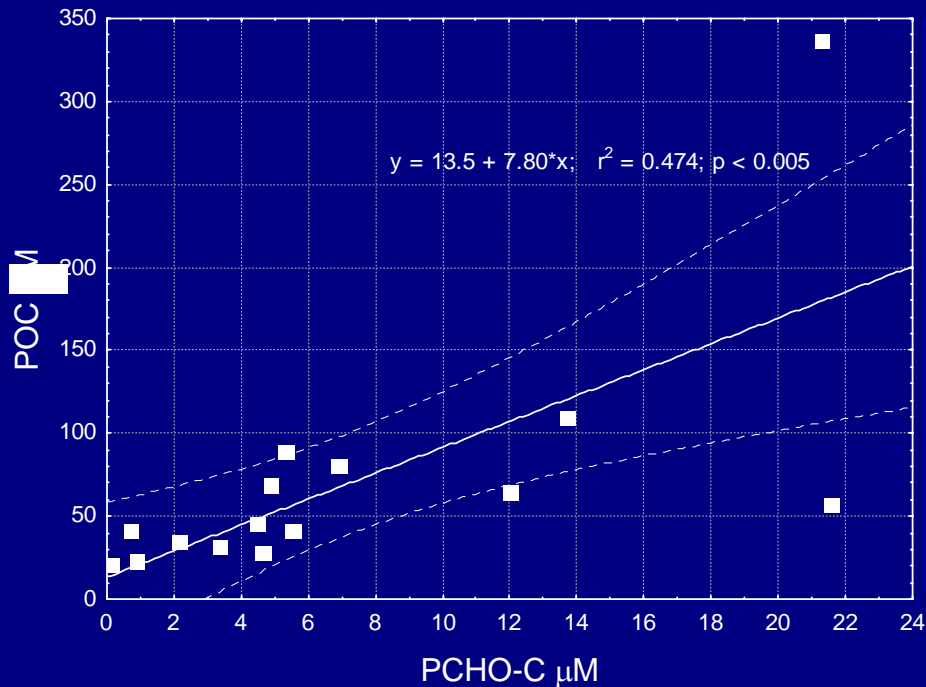
**La sostanza organica cromoforica  
(CDOM) costituisce il:**

**20.4% - 26.0%**

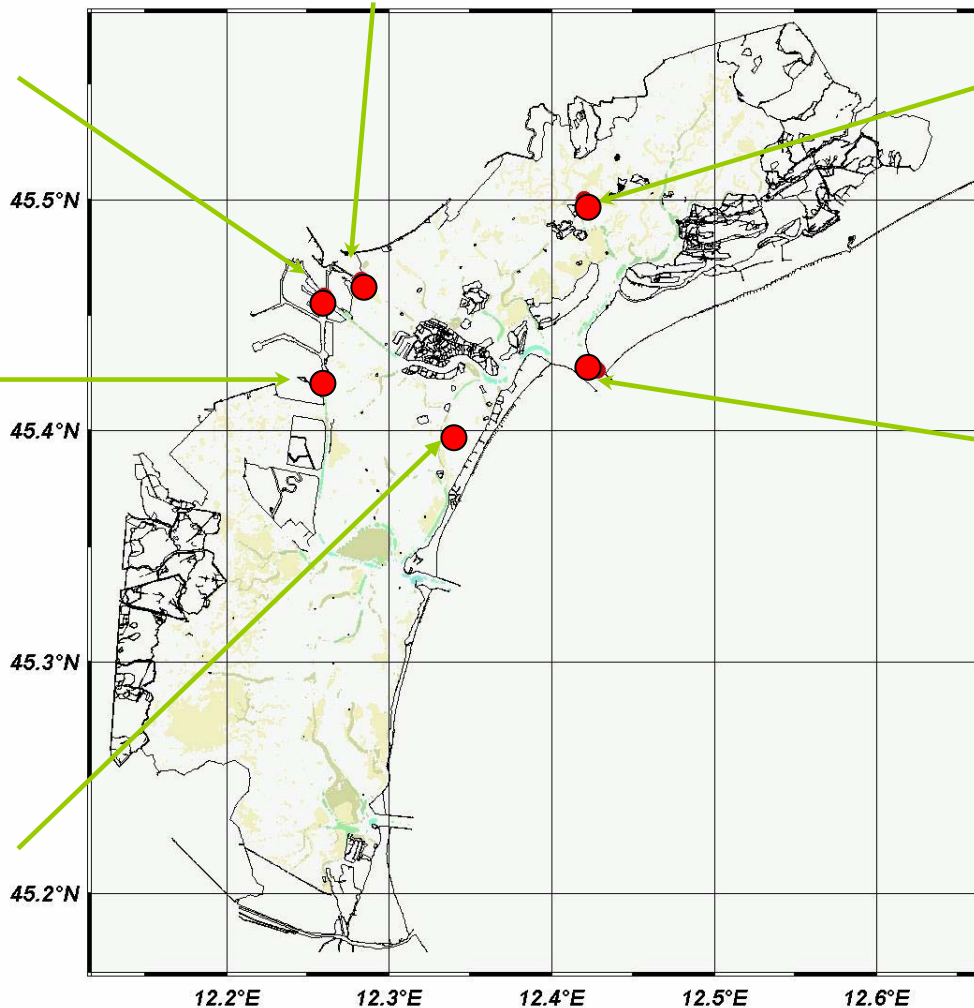
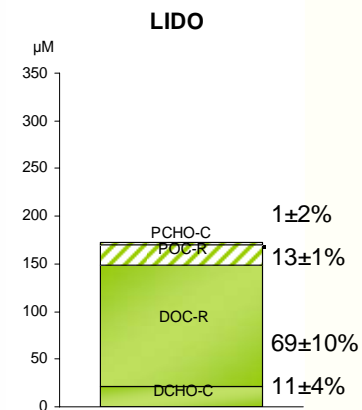
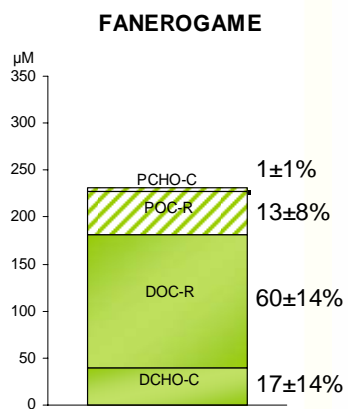
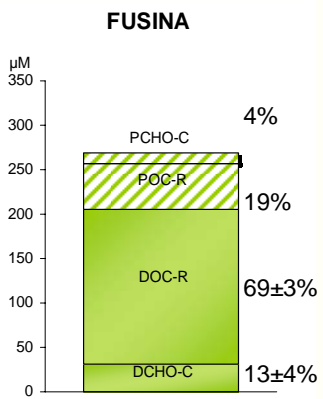
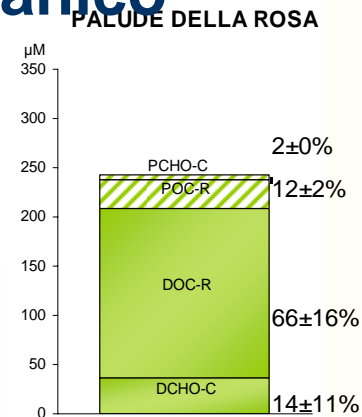
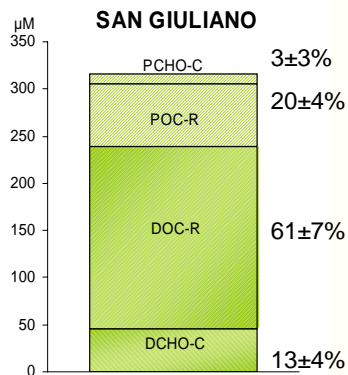
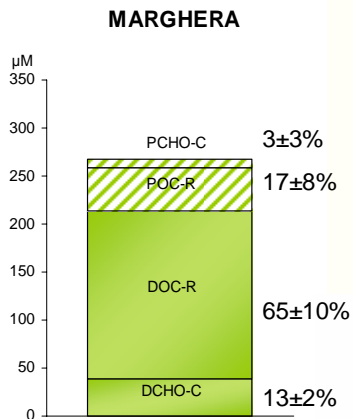
**del carbonio organico disciolto (DOC)**



# I carboidrati costituiscono del carbonio organico particellato e derivano principalmente dal fitoplancton



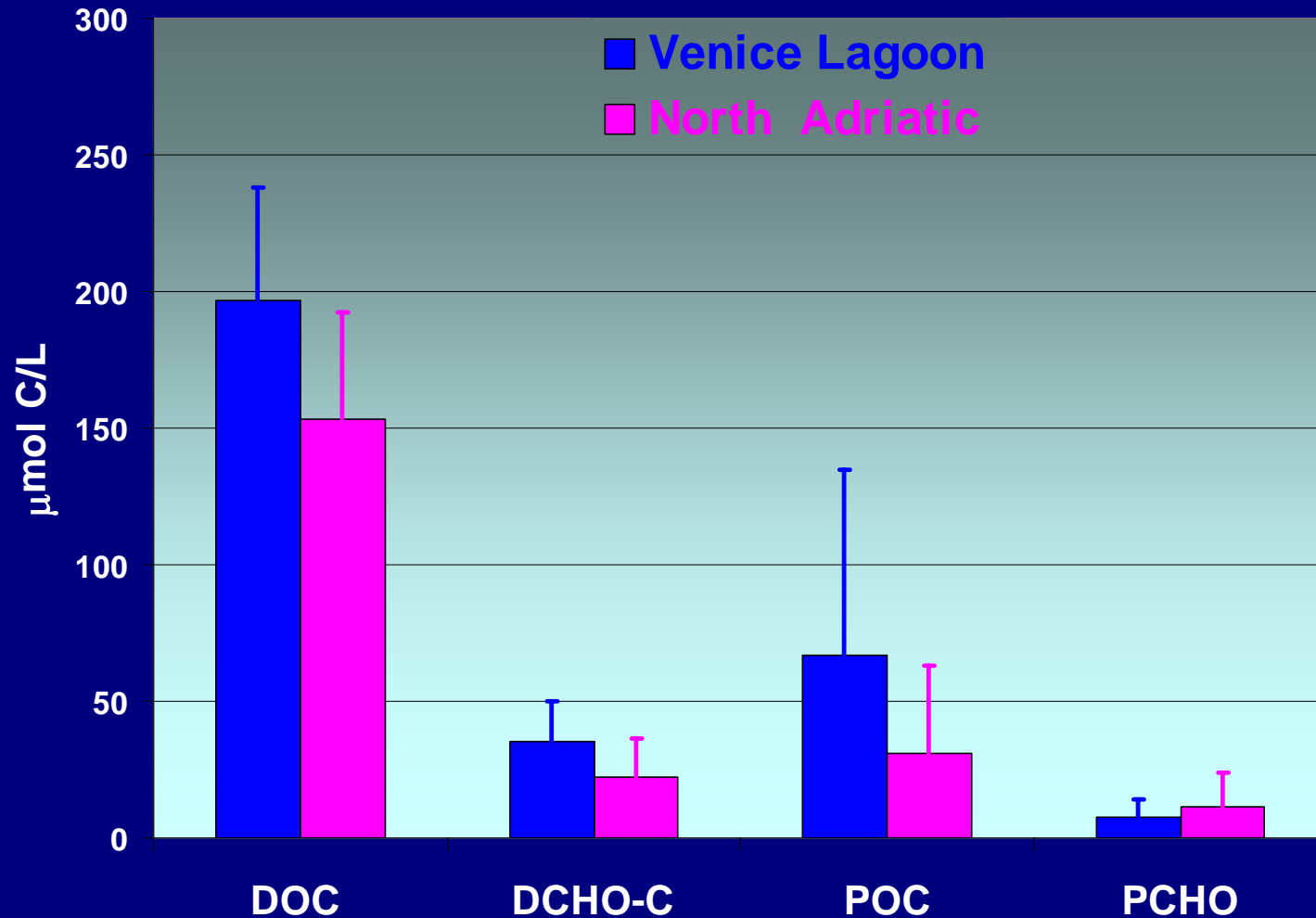
# Partizione del carbonio organico



Ocean Data View

DOC-R = (DOC - DCHO)  
 POC-R = (POC - PCHO)

# Confronto Laguna Venezia - acque costiere Nord Adriatico

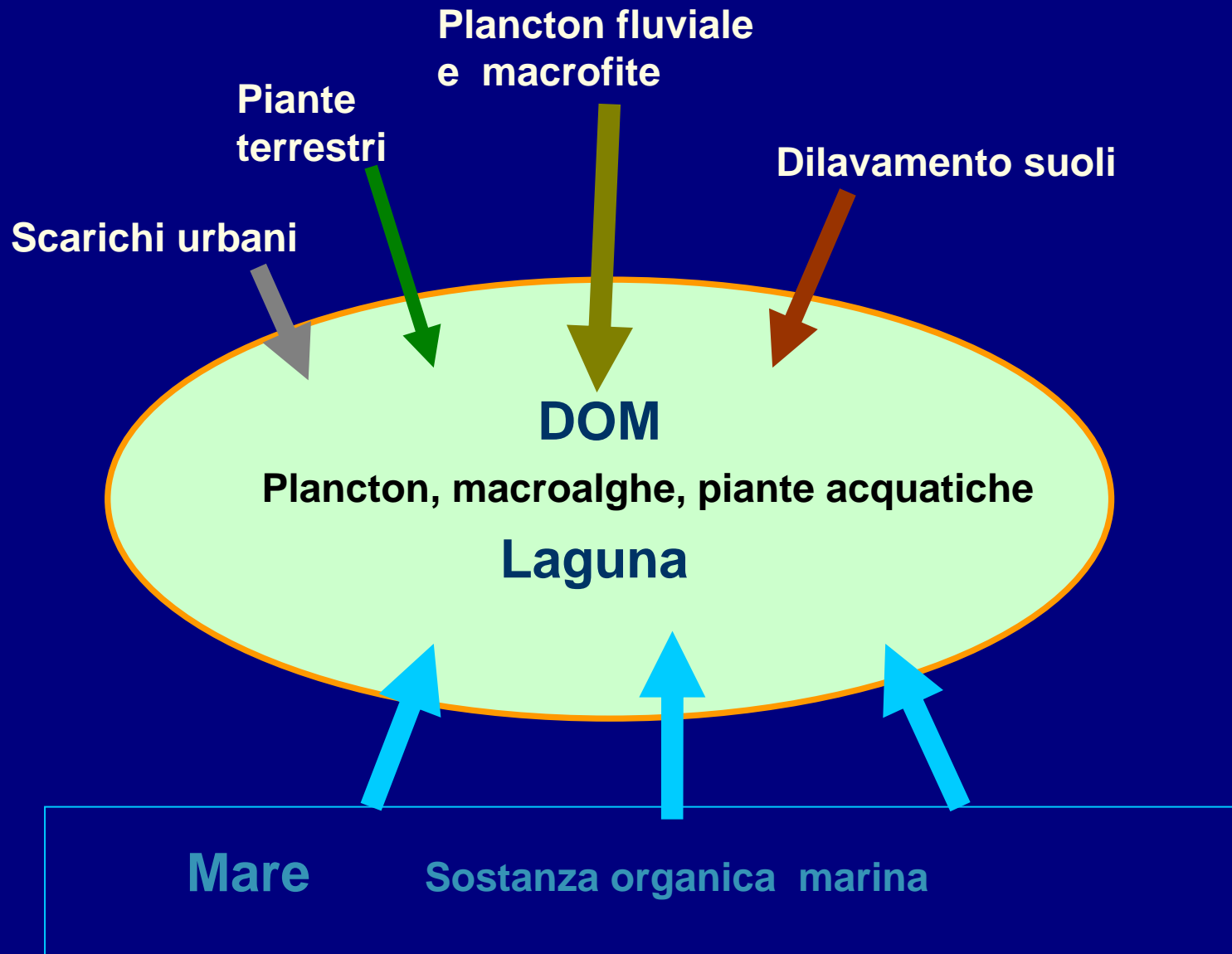


Riferimenti bibliografici per i dati del Nord Adriatico

DCHO: Pettine et al., 2001

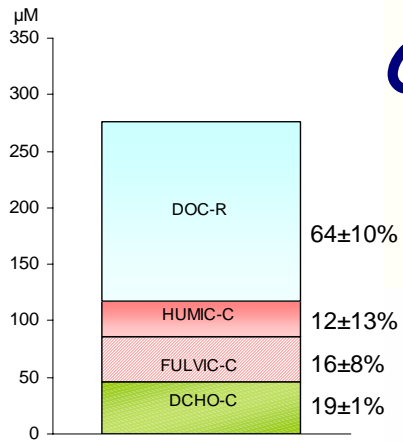
PCHO, DOC, POC (MAT project): Ahel et al., 2005, Giani et al., 2005

# Sorgenti di sostanza organica disciolta

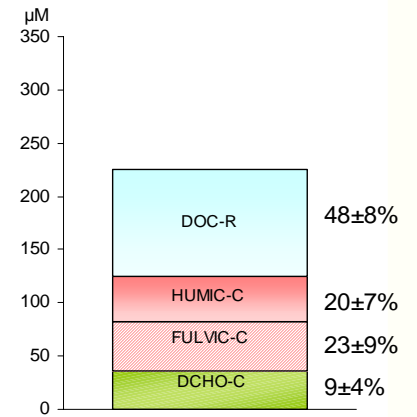


# Composizione del carbonio organico disciolto

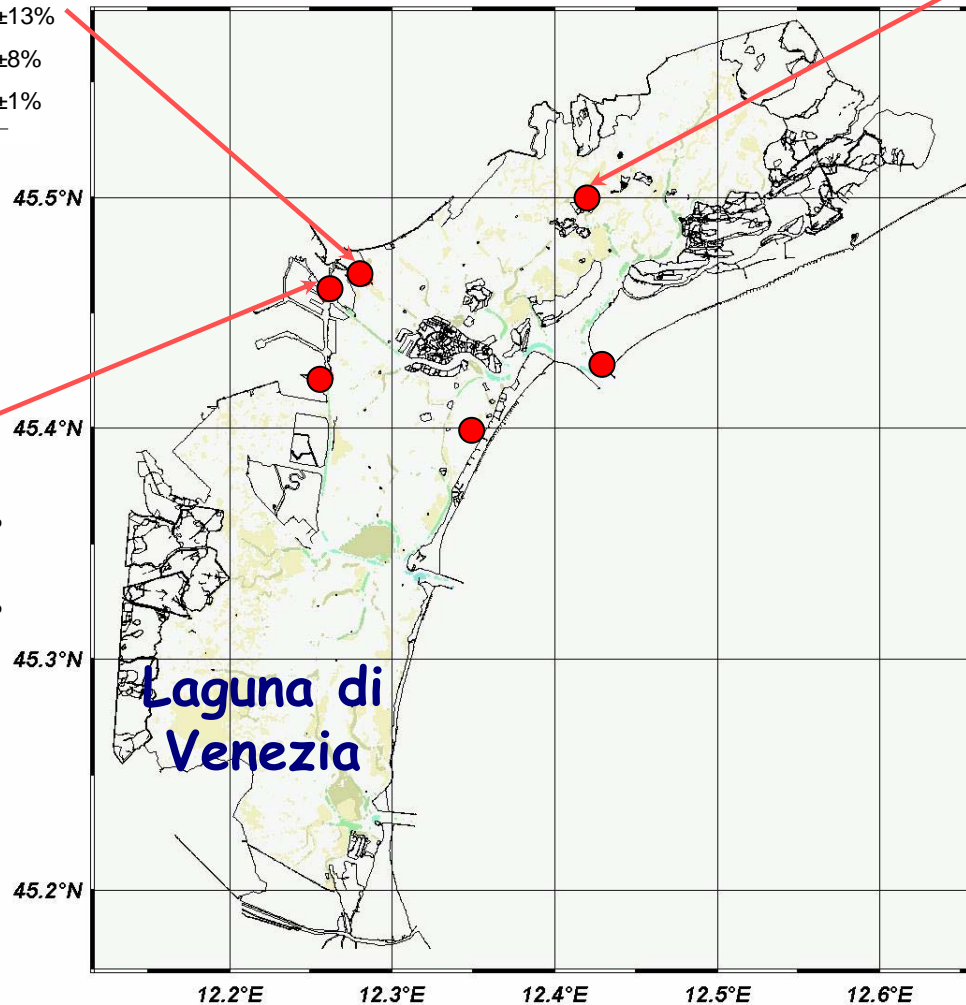
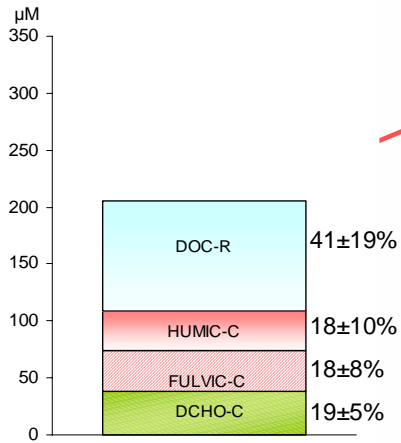
**SAN GIULIANO**



**PALUDE DELLA ROSA**



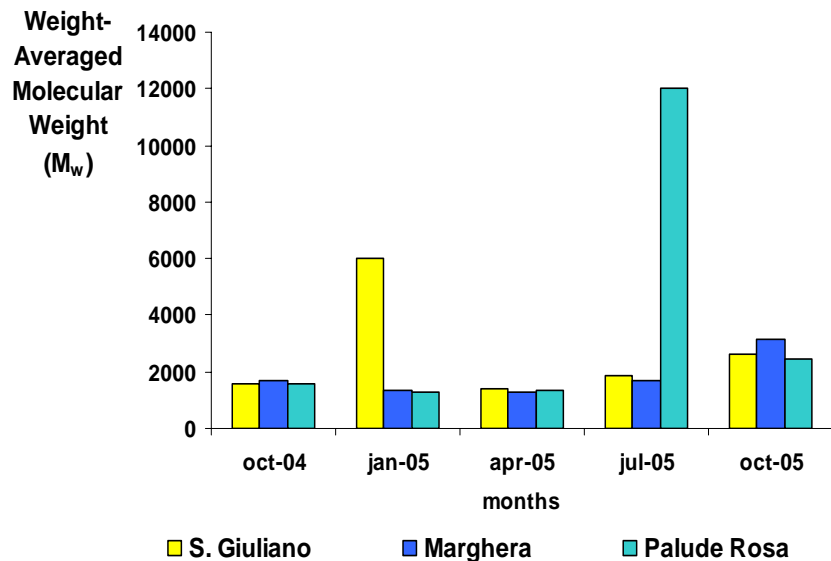
**MARGHERA**



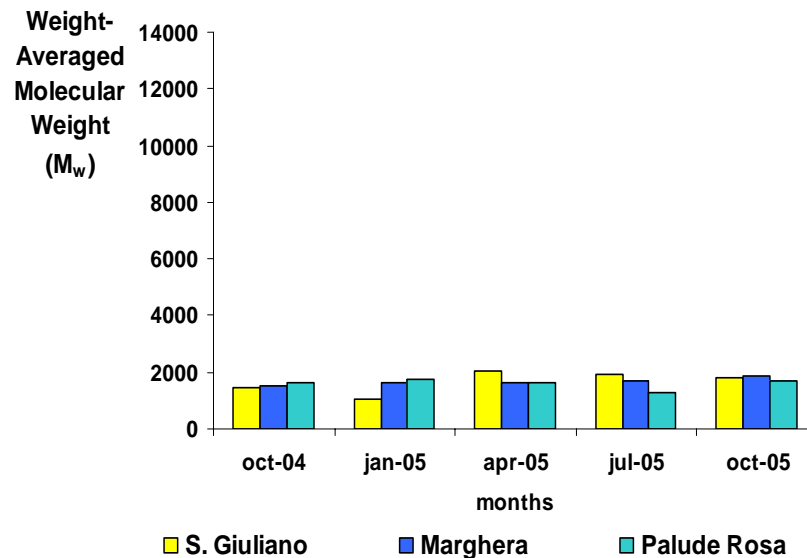
$DOC-R = [DOC - (DCHO + Fulvic + Humic)]$

# Acidi umici e fulvici disciolti: pesi molecolari

Humic acids



Fulvic acids



Stations	Date	Humic acids			Fulvic acids		
		Weight-averaged (M <sub>w</sub> )	Number-averaged (M <sub>n</sub> )	Polydispersity (M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> )	Weight-averaged (M <sub>w</sub> )	Number-averaged (M <sub>n</sub> )	Polydispersity (M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> )
S. Giuliano	oct-04	1571	1203	1.7	1539	1538.6	1.2
S. Giuliano	jan-05	5981	3939	3.2	1392	1391.6	1.5
S. Giuliano	apr-05	1380	419	3.3	1741	1740.6	1.2
S. Giuliano	jul-05	1853	1555	1.2	1645	1644.9	1.2
S. Giuliano	oct-05	2603	2464	1.2	1539	1539	1.2
Marghera	oct-04	1691	1088	1.0	1232	1232	1.2
Marghera	jan-05	1338	1338	1.0	1522	1522	1.2
Marghera	apr-05	1302	410	3.2	612	612	2.6
Marghera	jul-05	1715	1527	1.1	1457	1457	1.2
Marghera	oct-05	3148	3066	1.0	1842	1842	1.0
Palude Rosa	oct-04	1547	1344	1.0	1344	1344	1.1
Palude Rosa	jan-05	1280	491	1.8	1554	1554	1.3
Palude Rosa	apr-05	1368	409	3.3	632	632	2.6
Palude Rosa	jul-05	12035	2153	5.6	843	843	1.5
Palude Rosa	oct-05	2454	2168	1.1	1568	1568	1.1

$$M_w = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i}$$

$$M_n = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i}$$

# Caratteristiche ottiche e molecolari degli acidi umici e fulvici disciolti

---

	$S \cdot 1000$ $\text{nm}^{-1}$	$A_{272}/A_{407}$	$A_{465}/A_{665}$	$\delta^{13}\text{C}$	Mw
Humic acids	$10.2 \pm 1.7$	$8.4 \pm 3.0$	$4.0 \pm 1.9$	$-25.4 \pm 2.4$	$2750 \pm 2840$
Fulvic acids	$12.0 \pm 3.3$	$8.1 \pm 3.0$	$4.4 \pm 2.6$	$-22.3 \pm 3.2$	$1640 \pm 246$

---

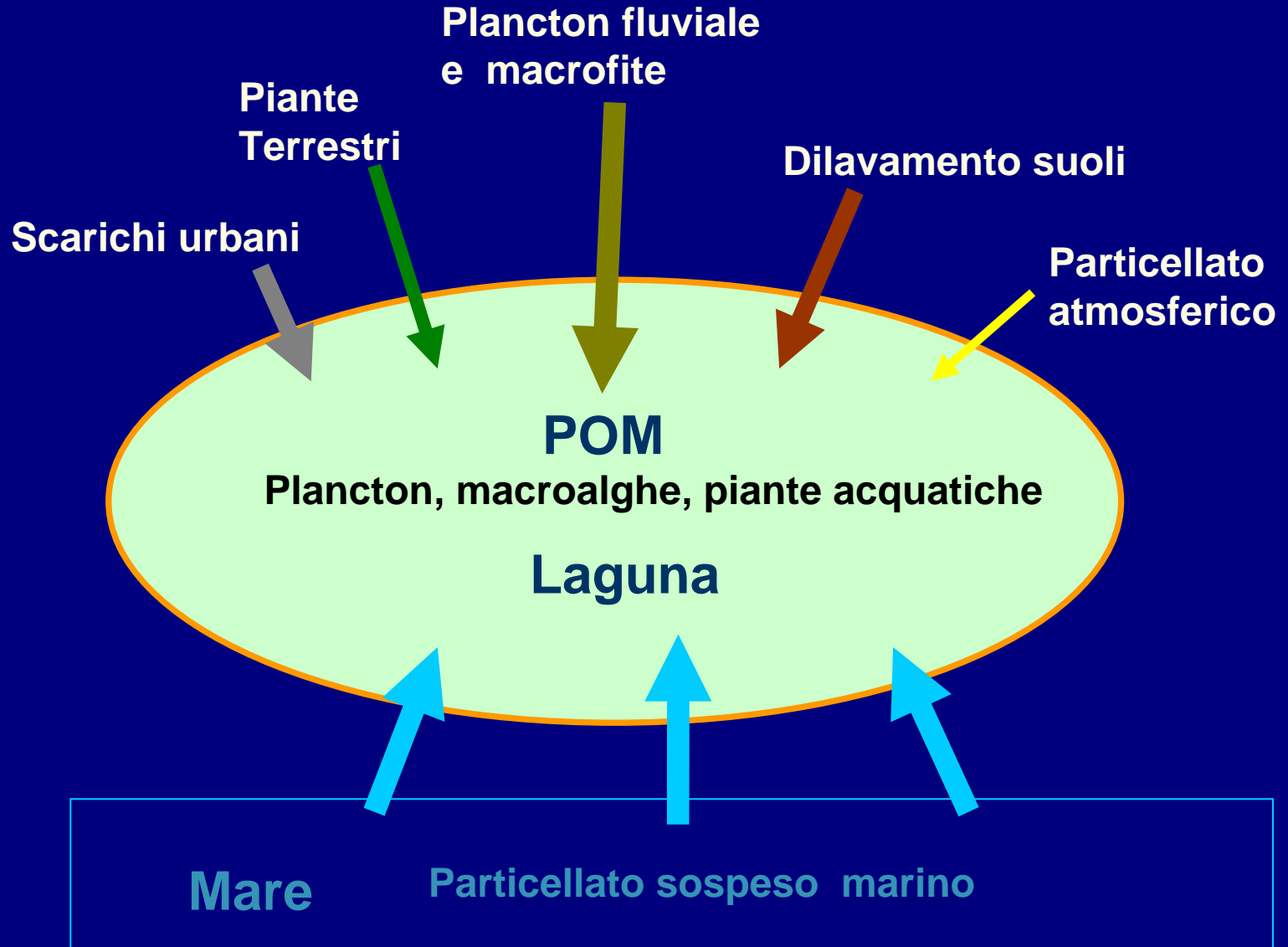
Umici sono:

+ cromoforici

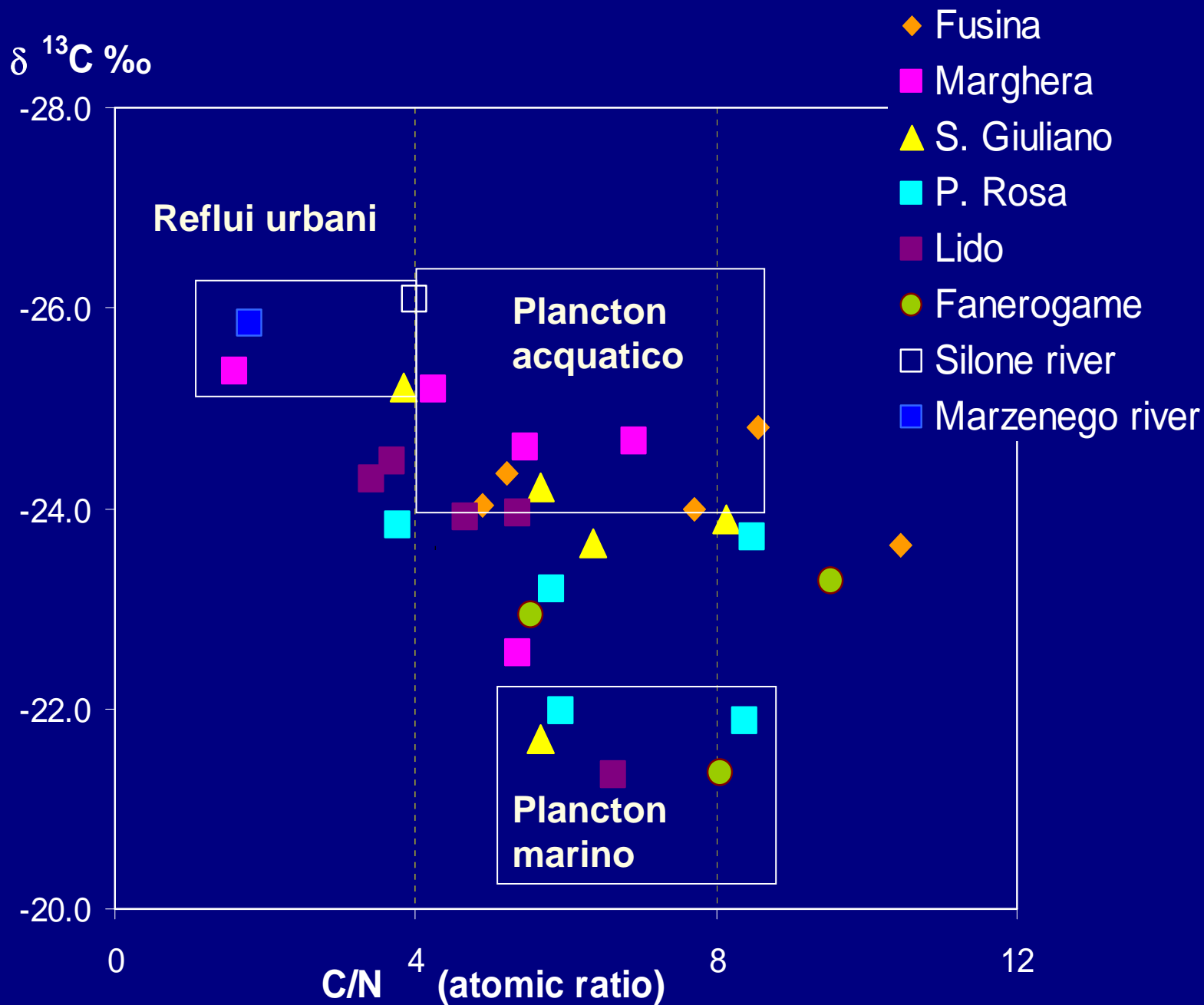
+fluviali

>peso molecolare

# Sorgenti di particolato organico



# Origine del particolato organico sospeso nella laguna



# Qual è l'origine della sostanza organica?

- 20-26 % del carbonio organico è cromoforico ed è principalmente di origine fluviale o terrestre.
- Gli acidi umici disciolti nelle acque lagunari presentano pesi molecolari bassi, ma relativamente più elevati rispetto agli acidi fulvici, e sono più cromoforici (assorbono maggiormente nel UV-VIS). Una frazione degli acidi fulvici è sicuramente di origine fluviale/terrestre.
- Il POM è principalmente di origine planctonica con un contributo di origine terrestre-urbano in alcune zone più interne.

## Quali sono le caratteristiche quantitative e qualitative della sostanza organica?

- La laguna è arricchita di carbonio organico disciolto e particellato rispetto alle acque costiere del Nord Adriatico, sia per una maggiore produttività primaria che per gli apporti alloctoni (fiumi, scarichi, dilavamento terreni, ecc).
- Il carbonio organico disciolto costituisce il  $77 \pm 13$  % del carbonio totale.
- I carboidrati disciolti costituiscono il  $18 \pm 9$ % del carbonio disciolto e gli acidi umici e fulvici il  $36 \pm 8$ %.
- il 29% del carbonio organico disciolto ed il 49 % di quello particellato sono potenzialmente mobilizzabili tramite le attività esoenzimatiche.

# La sostanza organica quale indicatore della qualità dell'ambiente acquatico lagunare

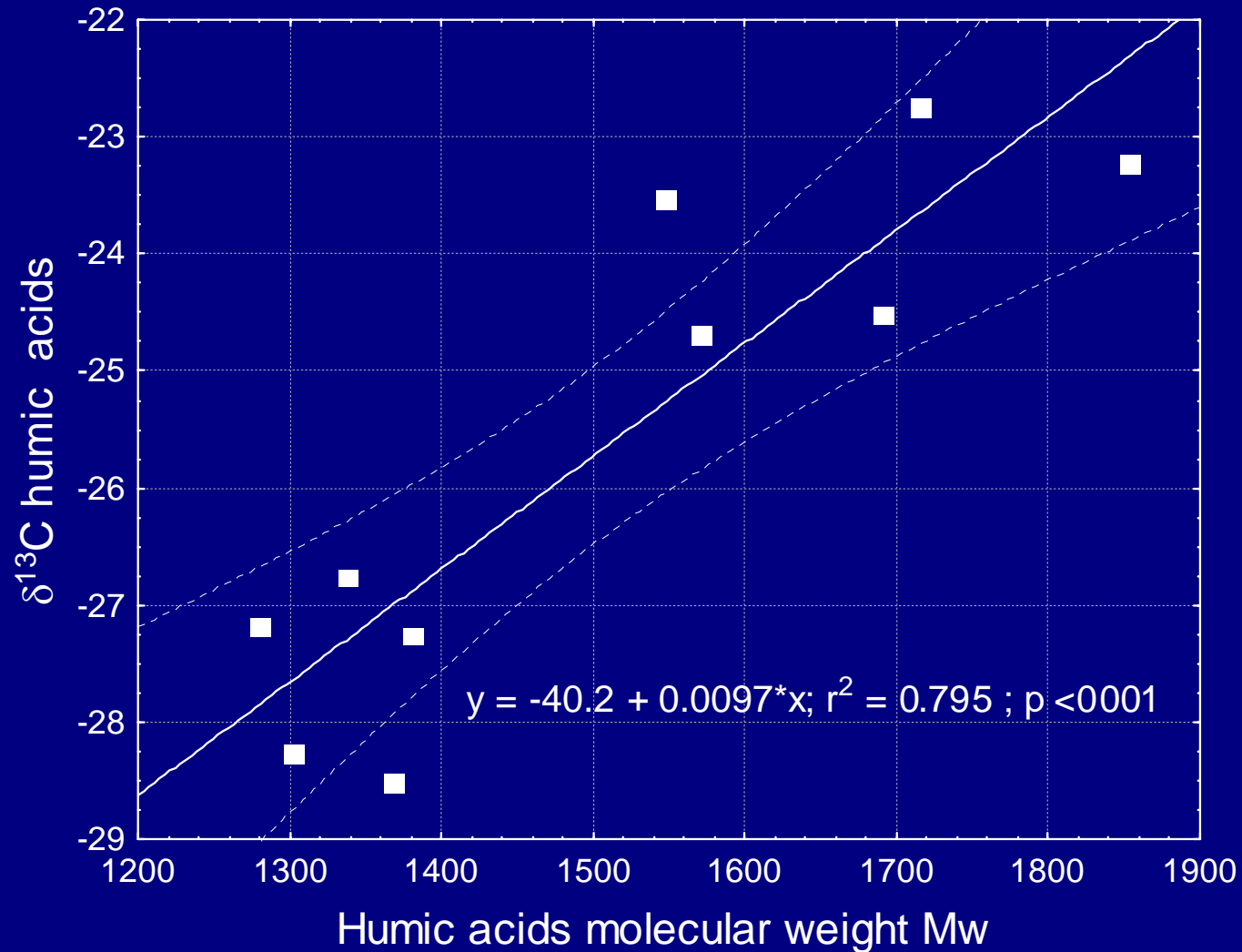
Descrittori sostanza organica	Significato ambientale	Applicabilità	Costo	
<b>ACQUA</b>				
Carbonio Organico Disciolto	DOC	Accumulo/consumo di ossigeno/processi microbici	Alto	Basso
Sostanza organica disciolta cromoforica	CDOM	Apporti fluviali/elaborazione microbica	Alto	Basso
Azoto organico disciolto	DON	disponibilità potenziale per i processi trofici	Alto	Basso
Fosforo organico disciolto	DOP	disponibilità potenziale per i processi trofici	Alto	Basso
Carboidrati disciolti	DCHO	fonte energetica per eterotrofi	Basso	Medio
Sostanze umiche disciolte	HS	bassa biodegradabilità / influenza sulla biodisponibilità inquinanti organici ed inorganici	Medio	Alto
Solidi sospesi	TSS	Risospensione, apporti fluviali	Alto	Basso
Sostanza organica particellata	POM	Accumulo/Biomassa planctonica	Alto	Basso
Carbonio organico particellato	POC	Accumulo/Biomassa planctonica	Alto	Basso
Azoto particellato	PN	Accumulo/Biomassa planctonica	Alto	Basso
Carboidrati particellati	PCHO	Accumulo/Biomassa planctonica	Basso	Medio
Origine sostanza organica particellata	$\delta^{13}\text{C}$ , $\delta^{15}\text{N}$ POM	Importanza delle fonti (terrestri, fluviali, fognarie, marine)	Alta	Media
Origine sostanza organica particellata	Biomarker (acidi grassi, steroli, lignine, ecc.)		Bassa	Alta
Origine sostanza organica disciolta	$\delta^{13}\text{C}$ , $\delta^{15}\text{N}$ DOM	Importanza delle fonti/comprendione ciclo microbico	Bassa	Alta

**Grazie per la vostra attenzione**

# Processi importanti per la qualità della situazione trofica lagunare

- La distribuzione e l'accumulo di sostanza organica condiziona il destino di molti inquinanti e le modalità di sequestro e/o rimobilizzazione di nutrienti
- Degradabilità e biodisponibilità della sostanza organica (degradazione fotolitica-biodegradabilità- utilizzo da parte degli eterotrofi-consumo di  $O_2$ )
- Apporti di sostanza organica: importanza relativa delle sorgenti di sostanza organica terrestre
- Bilancio complessivo del carbonio organico: Apporti-Produzione autoctona/consumo eterotrofo/fotolisi-seppellimento-Export) -Budget del Carbonio organico per la laguna

# Relazione tra pesi molecolari e rapporto isotopico $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ negli acidi umici disciolti



# Conoscenze sulla sostanza organica particellata

TPC: carbonio organico totale

POC: carbonio organico particellato

TPN: azoto particellato totale

## PALUDE DI CONA e canali limitrofi

Bianchi et al. (1987)

TPC range:  $99 \pm 41 \mu\text{M}$  -  $873 \pm 334 \mu\text{M}$

TPN range:  $4 \pm 2 \mu\text{M}$  -  $134 \pm 53 \mu\text{M}$

## SAN GIULIANO

Bianchi et al. (2003)

POC media:  $144 \pm 89 \mu\text{M}$

TPN media:  $22 \pm 15 \mu\text{M}$

## MARGHERA

Bianchi et al. (2003)

POC media:  $68 \pm 42 \mu\text{M}$

TPN media:  $13 \pm 9 \mu\text{M}$

## FUSINA

Bianchi et al. (2003)

POC media  $68 \pm 29 \mu\text{M}$

TPN media  $9 \pm 4 \mu\text{M}$

## PALUDE DELLA ROSA

Bianchi et al. (2003)

POC media:  $58 \pm 38 \mu\text{M}$

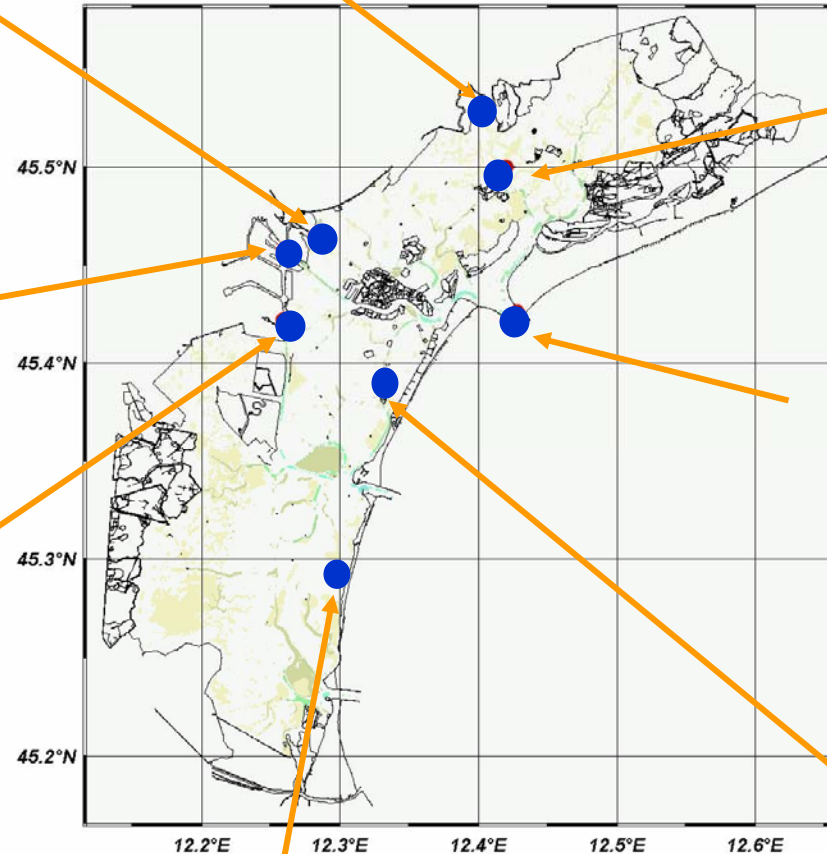
TPN media:  $13 \pm 6 \mu\text{M}$

## LIDO

Bianchi et al. (2004)

POC range:  $31 \pm 18$  -  $36 \pm 28 \mu\text{M}$

TPN range:  $4 \pm 2$  -  $6 \pm 5 \mu\text{M}$



## CHIOGGIA

Bianchi et al. (2004)

POC range:  $32 \pm 19 \mu\text{M}$  -  $61 \pm 60 \mu\text{M}$

TPN range:  $4 \pm 3 \mu\text{M}$  -  $9 \pm 9 \mu\text{M}$

## MALAMOCCO

Bianchi et al. (2004)

POC range:  $30 \pm 19 \mu\text{M}$  -  $42 \pm 40 \mu\text{M}$

TPN range:  $4 \pm 3 \mu\text{M}$  -  $6 \pm 6 \mu\text{M}$

## Sostanze umiche terrestri

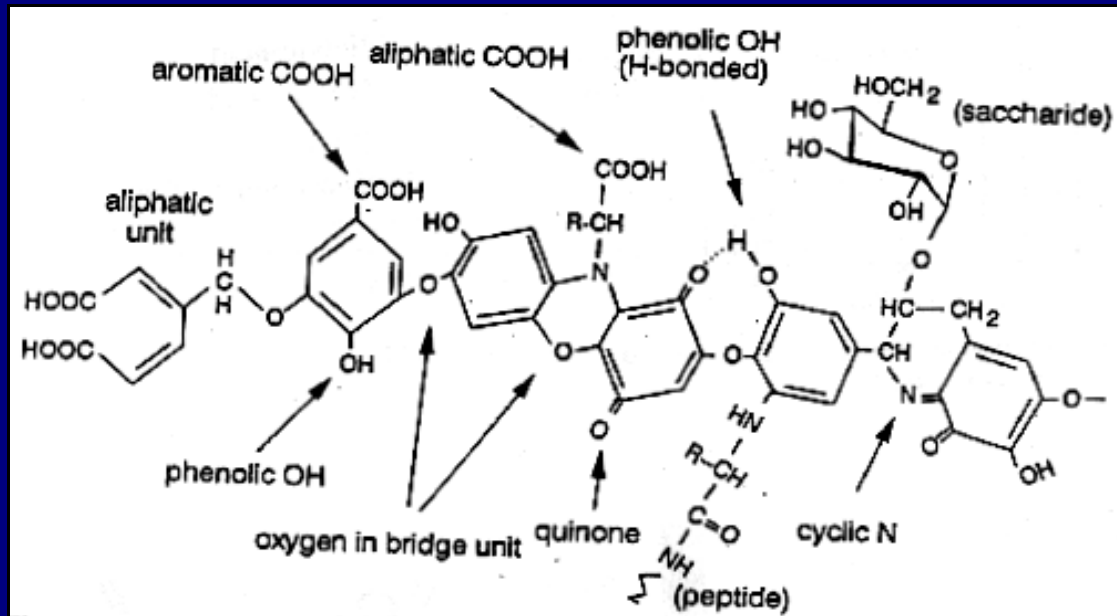
Derivano dalla degradazione della lignina di piante superiori

- Presentano gruppi funzionali con gruppi polifenolici che conferiscono un elevato carattere aromatico.

## Sostanze umiche marine

Derivano principalmente da degradazione di organismi acquatici (plancton).

- Presentano minor carattere aromatico rispetto a quelle terrestri, con un maggior contenuto di proteine e carboidrati.



## Ipotetica

struttura chimica per l'acido umico

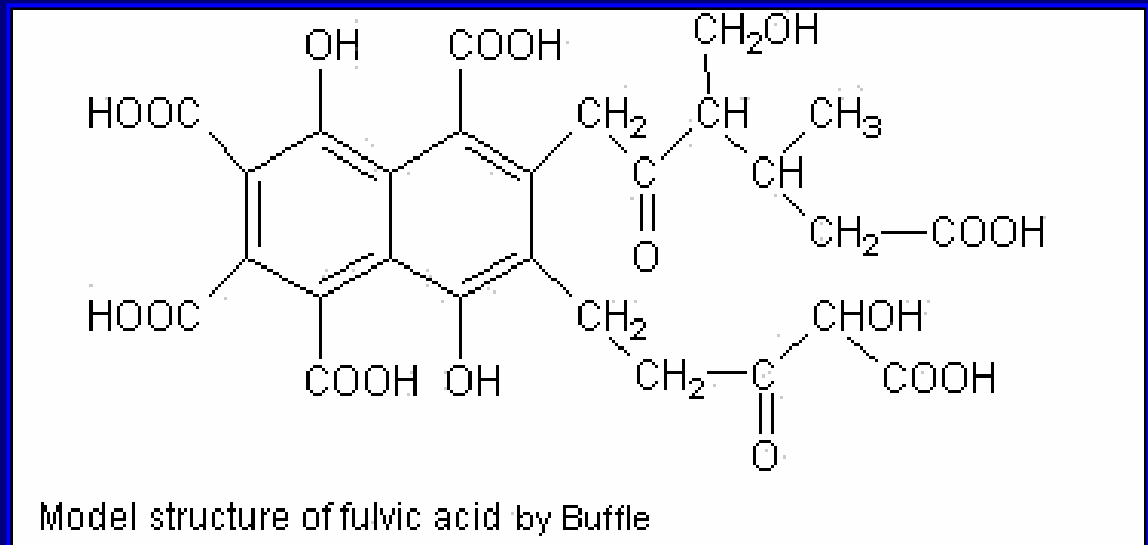
(Stevenson, 1982)

## Ipotetica

struttura chimica per

l'acido fulvico

(Buffle, 1977)



# Relazione esponenziale per il calcolo di S

