



LUCE SOLARE, LAGHI E FIOCCHI DI NEVE

In questo contributo è riassunta l'attività di ricerca per cui mi è stata conferita la "Medaglia Mario Molina 2025" dalla Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali della Società Chimica Italiana. Lo studio dei processi fotochimici che avvengono in acque superficiali e in ghiaccio/neve è importante per comprendere il destino ambientale di contaminanti e composti naturali.

L'attività di ricerca per cui mi è stata conferita la "Medaglia Mario Molina 2025" riguarda lo studio dei processi fotochimici che avvengono nelle acque naturali e in neve/ghiaccio, con particolare attenzione agli aspetti modellistici, ed è stata condotta presso il gruppo di ricerca Chimica Energia Ambiente del Dipartimento di Chimica dell'Università di Torino.

Fotodegradazione di contaminanti in acque superficiali

La presenza nelle acque naturali di contaminanti quali farmaci e pesticidi desta particolare preoccupazione per l'ambiente. Sebbene vengano rilevati

in concentrazioni dell'ordine di ng L⁻¹ e µg L⁻¹, tali contaminanti possono avere effetti negativi sugli ecosistemi acquatici [1]. Per poterne valutare l'impatto ecotossicologico, non è sufficiente indagare solamente le sorgenti di tali contaminanti ma occorre anche studiare il loro destino ambientale. I processi fotochimici abiotici che avvengono naturalmente nelle acque superficiali ricoprono spesso un ruolo importante nella trasformazione dei contaminanti, i quali possono subire fotolisi diretta e/o indiretta. Nel primo caso, il contaminante assorbe la luce solare e si trasforma di conseguenza; la fotolisi indiretta, invece, consiste nella degradazione

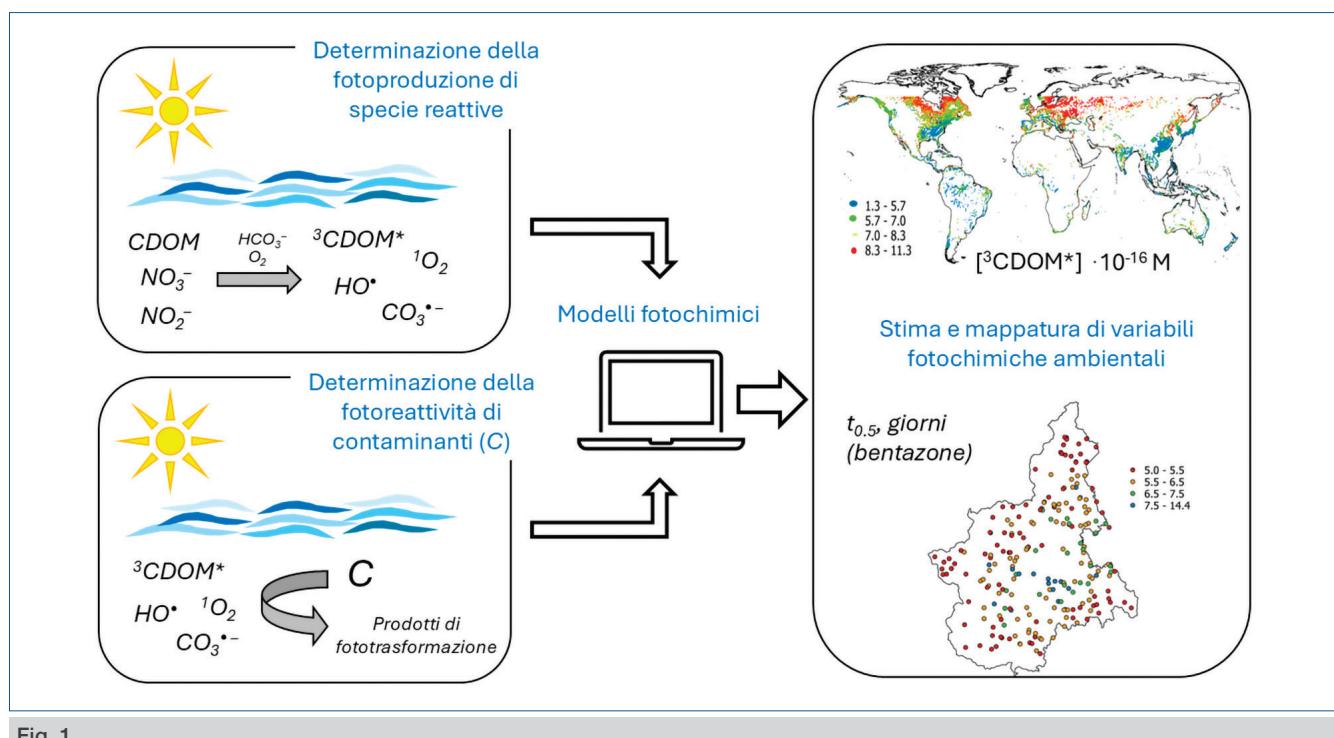


Fig. 1

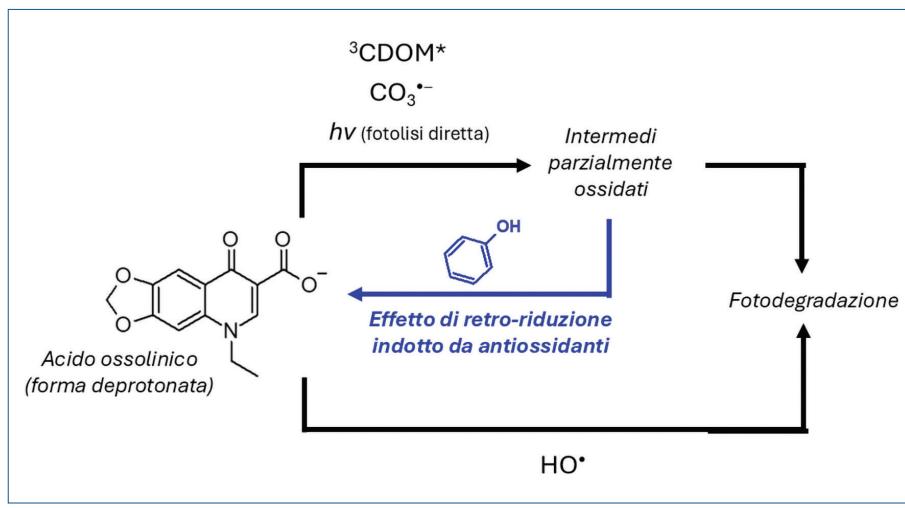
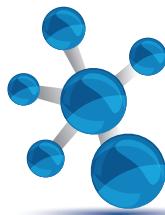


Fig. 2

del contaminante da parte di specie reattive transienti, fotoprodotte nelle acque da fotosensibilizzatori quali la materia organica cromoforica disciolta (CDOM), nitrato e nitrito. Radicali HO^* e CO_3^{*-} , ossigeno singoletto ($^1\text{O}_2$) e stati eccitati di tripletto della CDOM ($^3\text{CDOM}^*$) sono tra le specie reattive transienti maggiormente coinvolte nella fotodegradazione dei contaminanti.

In questo contesto, abbiamo condotto numerosi lavori per studiare l'efficienza di ambienti acquatici nel fotoprodurre specie reattive e per la determinazione della fotoreattività di contaminanti (p. es., [2], [3]). Ciò è stato possibile tramite lo sviluppo e l'applicazione di protocolli sperimentali di laboratorio e di modelli cinetici che permettono di determinare costanti di velocità e rese quantiche delle reazioni di fotolisi dei contaminanti [4]. Questi parametri cinetici sono stati successivamente utilizzati per valutare, tramite opportuni modelli, il tempo di vita dei contaminanti dovuto alla fotodegradazione in corpi idrici su scala regionale [5, 6] e perfino a livello globale [7] (Fig. 1).

La fotodegradazione dei contaminanti, tuttavia, può essere talvolta inibita. La CDOM può rallentare la fotolisi diretta dei contaminanti assorbendo la luce solare ed agendo da schermo; essa è inoltre il maggior consumatore di radicali HO^* e CO_3^{*-} nelle acque naturali, limitando quindi la fotodegradazione di contaminanti dovuta a tali specie reattive. È possibile che la fotodegradazione sia inibita anche dalle frazioni antiossidanti della materia organica (perlopiù fenoliche), le quali convertono interme-

di parzialmente ossidati dei contaminanti negli stessi contaminanti di partenza attraverso processi di retro-riduzione. Questo era conosciuto avvenire per la fotodegradazione di alcuni composti da parte di $^3\text{CDOM}^*$ [8], ma recenti studi che abbiamo condotto hanno evidenziato che anche le reazioni indotte dal radicale CO_3^{*-} e la fotolisi diretta possono essere inibite per retro-riduzione, come nel caso di anilina e dell'antibiotico acido ossolinico [9, 10] (Fig. 2).

Studiare la fotoreattività dei contaminanti (e la relativa inibizione) nelle acque superficiali è quindi molto importante per comprendere il destino ambientale di tali composti e valutare come la loro fotodegradazione possa rappresentare un processo di auto-decontaminazione dei corpi idrici. Bisogna tuttavia considerare che la fotodegradazione produce composti che talvolta sono tossici almeno quanto i contaminanti di partenza [11].

Neve e fotochimica

La contaminazione delle acque non riguarda soltanto laghi, fiumi e oceani, ma anche ghiacci e neve. Sebbene una bassa temperatura sia solitamente associata a cinetiche di reazione lente, il ghiaccio è una matrice in cui, in certi casi, le reazioni fotochimiche avvengono più velocemente rispetto all'acqua liquida. Ciò è dovuto al fatto che, durante il congelamento dell'acqua, i soluti vengono espulsi dal bulk del ghiaccio e confinati in cosiddette regioni quasi liquide, concentrandosi in esse e rendendole efficienti microreattori. Ad esempio, la concentrazione di $^1\text{O}_2$ fotoprodotto in ghiaccio è stata osservata essere diecimila volte maggiore rispetto all'acqua liquida [12], con possibili implicazioni per la fotodegradazione di contaminanti da parte di $^1\text{O}_2$. Questi studi sono stati spesso condotti su campioni di ghiaccio. Nei nostri lavori ci siamo focalizzati sulla neve, sviluppando un procedimento sperimentale per produrre campioni artificiali di neve a 243 K in cui poter studiare la fotochimica di composti di rilevanza ambientale. Nel caso della vanillina, molecola appartenente al gruppo di metossifenoli usati

come traccianti del *biomass burning*, abbiamo osservato che la fotolisi diretta indotta da luce UVA è più lenta in neve rispetto all'acqua liquida, probabilmente a causa di retroreazioni nel processo di fotolisi che avviene nelle regioni quasi liquide in cui la vanillina sarebbe confinata. Tuttavia, la fotodegradazione della vanillina in neve è accelerata in presenza di nitrito e luce UVA, per reazioni indotte da specie reattive dell'azoto prodotte dalla fotolisi del nitrito che portano alla formazione di composti

di nitrazione della vanillina [13]. In uno studio che abbiamo svolto in collaborazione con il Dipartimento di Scienze Ambientali, Informatica e Statistica dell'Università Ca' Foscari Venezia e con l'Istituto di Scienze Polari del Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR-ISP), abbiamo osservato che reazioni di nitrazione ed ossidazione avvengono in neve anche durante la degradazione del bisfenolo A fotosensibilizzata da nitrito e CDOM [14]. Questi studi hanno ulteriormente evidenziato come la fotochimica di contaminanti e composti naturali dipenda dal comportamento ambientale in cui essi si trovano, acqua liquida o ghiaccio/neve (Fig. 3).

Ringraziamenti

Sentiti ringraziamenti vanno alla Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali per il conferimento di questo importante riconoscimento. Ringrazio altresì il Prof. Davide Vione e il Prof. Claudio Minero (Dip. di Chimica, Università di Torino) per gli insegnamenti e l'opportunità di ricerca nell'ambito della fotochimica ambientale, rispettivamente, delle acque superficiali e della neve.

BIBLIOGRAFIA

- [1] R.P. Schwarzenbach *et al.*, *Science*, 2006, **313**, 1072.
- [2] L. Carena *et al.*, *Environ. Sci. Technol.*, 2017, **51**, 2695.
- [3] L. Carena *et al.*, *Environ. Sci. Technol.*, 2018, **52**, 6334.
- [4] L. Carena *et al.*, *Chemosphere*, 2019, **237**,

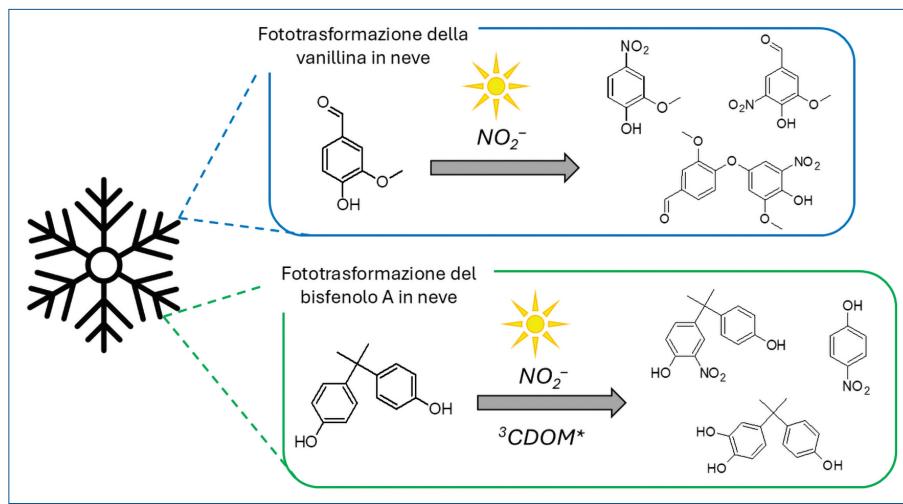


Fig. 3

124476.

- [5] T. Gornik *et al.*, *Sci. Total Environ.*, 2021, **774**, 145380.
- [6] L. Carena *et al.*, *Chemosphere*, 2021, **263**, 127921.
- [7] L. Carena *et al.*, *Water Res.*, 2023, **241**, 120153.
- [8] S. Canonica, H.U. Laubscher, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2008, **7**, 547.
- [9] L. Carena *et al.*, *Water Res.*, 2022, **209**, 117867.
- [10] L. Carena *et al.*, *Water Res.*, 2025, **271**, 122880.
- [11] D. Vione, L. Carena, *Environ. Sci. Technol.*, 2020, **54**, 5328.
- [12] J.P. Bower, C. Anastasio, *Atmos. Environ.*, 2013, **75**, 188.
- [13] L. Carena *et al.*, *Environ. Sci. Technol.*, 2023, **57**, 8785.
- [14] S. Frassati *et al.*, *Environ. Pollut.*, 2025, **381**, 126503.

Sunlight, Lakes and Snowflakes

Here, the research activity related to the “Mario Molina Medal 2025” (Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali of Società Chimica Italiana) is summarized. The study of the photochemical processes taking place in surface waters and in ice/snow is important to understand the environmental fate of both contaminants and natural compounds.