



# 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  $\text{ng L}^{-1}$  e  $\mu\text{g L}^{-1}$ , 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

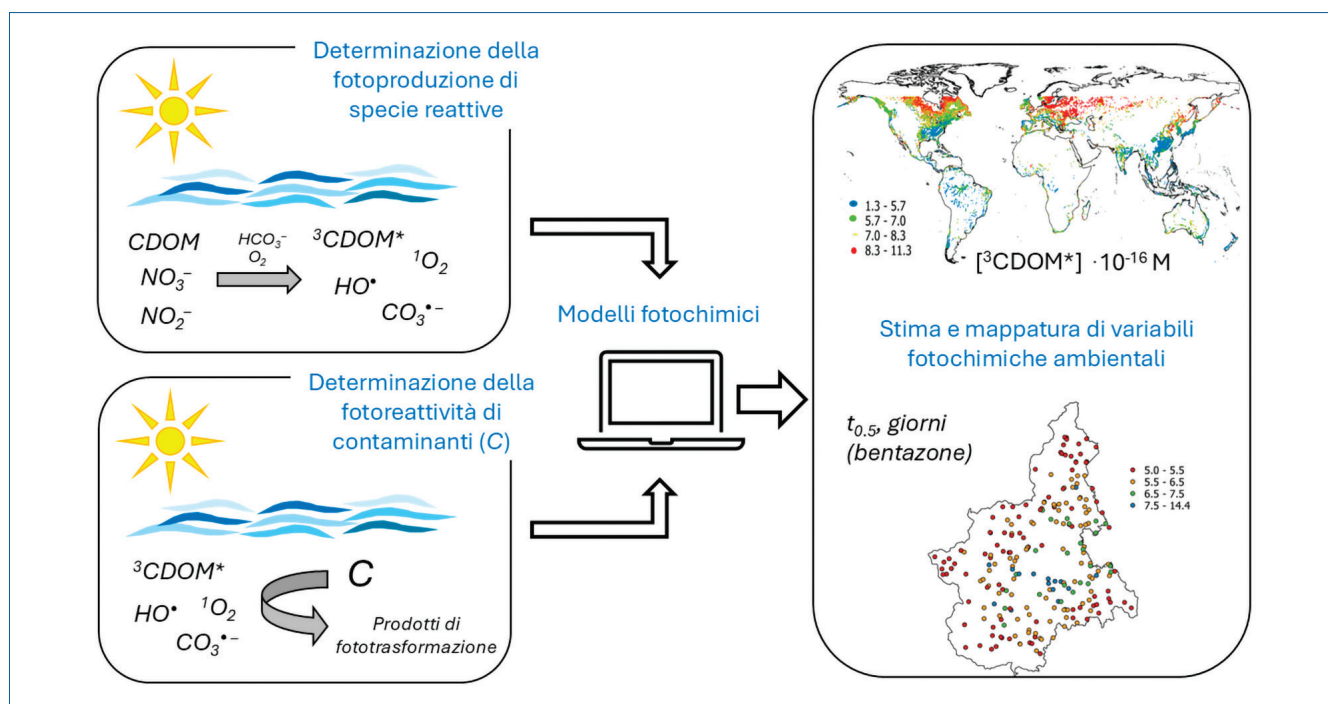


Fig. 1

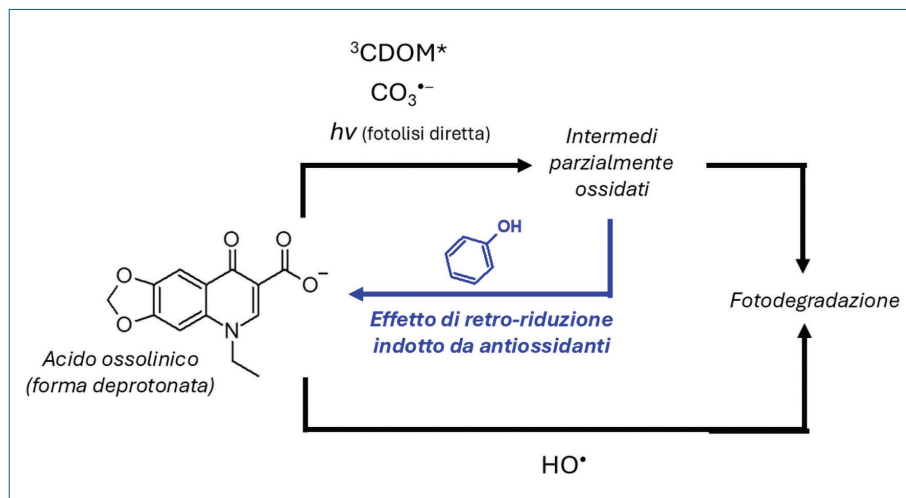


Fig. 2

del contaminante da parte di specie reattive transienti, fotoprodotte nelle acque da fotosensibilizzatori quali la materia organica cromofora disciolta (CDOM), nitrato e nitrito. Radicali  $\text{HO}^\bullet$  e  $\text{CO}_3^{\bullet-}$ , 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  $\text{HO}^\bullet$  e  $\text{CO}_3^{\bullet-}$  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  $\text{CO}_3^{\bullet-}$  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 nitrificazione 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 nitrificazione ed ossidazione avvengono in neve anche durante la degradazione del bisfenolo A fotosensibilizzata da nitrito e CDM [14]. Questi studi hanno ulteriormente evidenziato come la fotochimica di contaminanti e composti naturali dipenda dal compartimento 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**,

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.

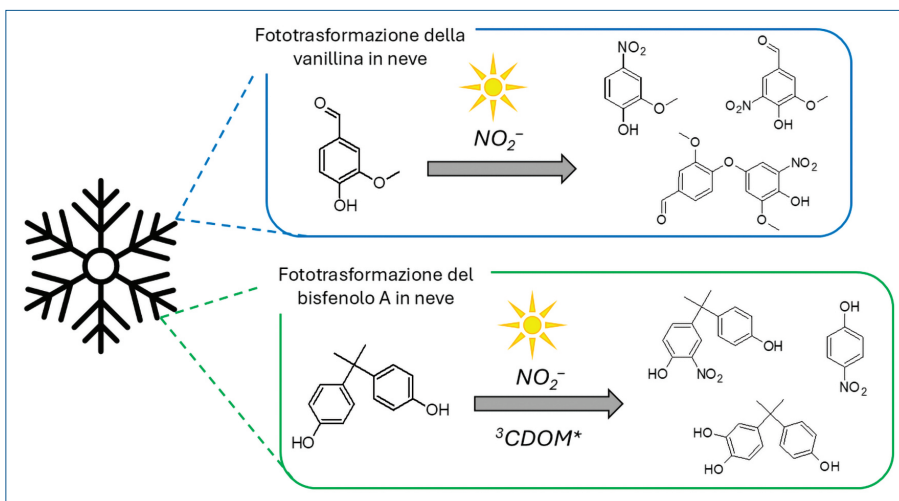


Fig. 3

## 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.