



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
**Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali**

**Variazioni stagionali e di lungo termine della fotochimica di acque superficiali lacustri**

*Marco Minella* [marco.minella@unito.it](mailto:marco.minella@unito.it), *Davide Vione, Elisa De Laurentiis, Claudio Minero*  
*Dipartimento di Chimica e and NIS Center of Excellence, Università di Torino, Via P. Giuria 5,*  
*10125 Torino*

## 1. Introduzione

Tra i principali processi che portano alla trasformazione di composti organici, tra cui xenobiotici, in ecosistemi acquatici vi sono i processi fotochimici. [1] Questi rivestono non solo un ruolo primario nella trasformazione di composti di origine antropica biorefrattari, che tenderebbero altrimenti ad accumularsi fino a concentrazioni pericolose per il biota, ma rivestono anche un ruolo peculiare nella trasformazione di componenti naturalmente presenti quali, ad esempio, il *pool* di composti solubili di origine alloctona o autoctona costituenti il carbonio organico disciolto. [2]

I processi fotochimici possono riguardare l'assorbimento diretto della radiazione solare da parte di molecole organiche (*direct photolysis*) che può portare alla loro diretta fototrasformazione, oppure essere guidati dalla reattività delle molecole organiche con transienti fotogenerati da specie presenti in soluzione, quali gli ioni nitrito e nitrato, la frazione cromoforica della materia organica disciolta (CDOM) o colloidali inorganici (*indirect photolysis*). Tra i principali transienti ossidanti fotogenerati vi sono i radicali ossidrilici ( $\cdot\text{OH}$ ), l'ossigeno singoletto ( $^1\text{O}_2$ ), il radical ione carbonato ( $\text{CO}_3^{\cdot-}$ ) e gli stati di tripletto della materia organica ( $^3\text{CDOM}^*$ ). Tutte queste specie reagiscono con le molecole organiche, inducendone la trasformazione ed incrementandone generalmente la biodisponibilità.

Variazioni della composizione chimica di un corpo idrico possono modificare il ruolo e le cinetiche dei processi di fotolisi diretta ed indiretta e, conseguentemente, il destino che xenobiotici e composti naturali hanno nell'ecosistema indagato.

Attualmente esistono strumenti che permettono di modellizzare la reattività fotochimica di un'acqua superficiale a partire dalle sue caratteristiche chimiche e spettrali [3]. Conseguentemente è possibile prevedere il ruolo che la variazione della composizione chimica delle acque, eventualmente legata a cambiamenti climatici o a modifiche delle politiche di sfruttamento del corpo idrico, ha sulle concentrazioni di stato stazionario dei transienti reattivi fotogenerati e, quindi, sulle capacità del corpo idrico di sfruttare i meccanismi di autodepurazione fotochimica.

## 2. Relazione

Scopo del presente lavoro è quello di modellizzare le variazioni stagionali e di lungo termine delle proprietà fotochimiche di differenti corpi idrici (laghi situati nella zona prealpina, alpina e nord europea) a partire dalle serie storiche della composizione chimica delle loro acque superficiali. La significatività delle variazioni su archi temporali decennali e pluridecennali ha permesso di monitorare le relazioni esistenti tra le concentrazioni calcolate di stato stazionario dei transienti reattivi fotogenerati ed i cambiamenti del chimismo di base del corpo idrico. In più, un approccio forzatamente multivariato al problema ha permesso di individuare interessanti correlazioni tra le variazioni stagionali della composizione chimica delle acque superficiali e le proprietà di autodepurazione fotochimica dei corpi idrici stessi.

### 2.1 Analisi delle serie storiche

Lo studio si è focalizzato sull'analisi delle serie storiche della composizione chimica delle acque superficiali di 6 laghi per i quali erano a disposizione, con una notevole frequenza ed estensione temporale, i fattori che più influenzano la fotogenerazione di transienti reattivi (pH, alcalinità, DOC,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NO}_2^-$ ). I laghi in questione sono i Laghi Maggiore, Iseo e Garda (Italia), il lago alpino Piburgersee (Austria), il lago di Ginevra (Svizzera) ed infine il lago Peipsi (Estonia-Russia).

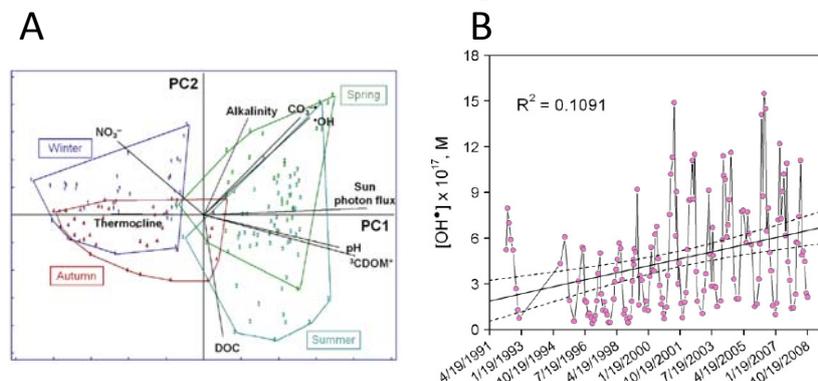
Attraverso l'utilizzo del software APEX (Aqueous Photochemistry of Environmentally-occurring Xenobiotics [3], sviluppato e validato dagli autori di questa comunicazione) è stato possibile



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
**Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali**

calcolare l'evoluzione temporale di  $\bullet\text{OH}$ ,  $^1\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_3^{\bullet-}$  e  $^3\text{CDOM}^*$ . L'analisi di questi dati ha permesso ad esempio di individuare come, su base stagionale, le concentrazioni più alte dei radicali  $\bullet\text{OH}$  e  $\text{CO}_3^{\bullet-}$  si abbiano nella stagione primaverile e come la massima concentrazione di  $^3\text{CDOM}^*$  sia propria del periodo estivo. Sono inoltre emerse correlazioni interessanti tra le variabili chimiche e fotochimiche, quali ad esempio l'anticorrelazione fra  $\bullet\text{OH}$  ed il contenuto di materia organica disciolta e la forte correlazione fra pH e  $^3\text{CDOM}^*$  (si veda a scopo esemplificativo la Fig. 1A).

Sul piano delle variazioni a lungo termine si sono potuti suddividere i laghi studiati in funzione della loro stabilità chimica e fotochimica nel tempo. Corpi idrici come il lago Maggiore, a seguito di politiche lungimiranti di gestione delle acque, hanno mostrato un notevole miglioramento della loro capacità di depurazione fotochimica (si veda ad esempio la Fig. 1B). Viceversa, nel caso del Lago Peipsi, ad un netto depauperamento dello stato trofico del lago si è accompagnata una diminuzione della capacità di fotodegradare gli inquinanti. Il caso del Piburgersee è anche interessante perché, ad un significativo cambiamento dei parametri chimici (presumibilmente legato ai cambiamenti climatici) corrisponde una sostanziale stabilità del comportamento fotochimico.



**Fig. 1** – *Composizione chimica e concentrazioni di stato stazionario dei transienti per l'epilimnio del Lago Maggiore dal 1991 al 2008. (A) Analisi delle Componenti Principali (PCA); (B) variazione sul lungo periodo della concentrazione di stato stazionario del radicale  $\bullet\text{OH}$ .*

### 3. Conclusioni

L'analisi dell'evoluzione storica dei parametri chimici delle acque superficiali di differenti laghi ci ha permesso di prevedere e quindi analizzare i cambiamenti sia stagionali, sia sul lungo periodo della loro capacità di depurazione fotochimica. E' anche stato possibile quantificare il ruolo di una corretta gestione ambientale sulle capacità del lago stesso di autodepurarsi, proteggendosi quindi da *stress* aggiuntivi di origine antropica quali l'introduzione di xenobiotici.

### Bibliografia

- [1] **R.G. Zepp, D.M. Cline:** "Rates of direct photolysis in aquatic environment", *Environ. Sci. Technol.*, 11, 359–366, 1977.
- [2] **D. Vione, M. Minella, V. Maurino, C. Minero:** "Indirect photochemistry in sunlit surface waters: Photoinduced production of reactive transient species", *Chemistry - Eur. J.*, 20, 10590-10606, 2014.
- [3] **M. Bodrato, D. Vione:** "APEX (Aqueous Photochemistry of Environmentally occurring Xenobiotics): a free software tool to predict the kinetics of photochemical processes in surface waters", *Environ. Sci.: Processes Impacts*, 16, 732-740, 2014.