



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

Modellizzazione delle reazioni fotochimiche nelle acque superficiali: Trasformazione degli inquinanti e mappatura della fotoreattività degli ambienti acquatici

Davide Vione davide.vione@unito.it, Marco Minella, Elisa De Laurentiis, Claudio Minero
Dipartimento di Chimica, Università di Torino, Via P. Giuria 5, 10125 Torino

1. Introduzione

Le reazioni fotochimiche nelle acque superficiali costituiscono importanti processi di degradazione di inquinanti biorefrattari e si dividono di solito in fotolisi diretta, in cui l'assorbimento di radiazione solare da parte dell'inquinante ne determina la trasformazione, ed in processi di fotolisi indiretta o sensibilizzata. In quest'ultimo caso la radiazione solare è assorbita da composti detti fotosensibilizzatori, quali ad esempio la materia organica disciolta cromoforica (CDOM) e gli ioni nitrito e nitrate. L'assorbimento di radiazione determina la produzione di specie reattive quali i radicali ossidrilici ($\cdot\text{OH}$) e carbonato ($\text{CO}_3^{\cdot-}$), l'ossigeno singoletto ($^1\text{O}_2$) e gli stati di tripletto della CDOM ($^3\text{CDOM}^*$). Tali specie sono in grado di reagire con varie molecole disciolte, tra cui gli inquinanti, causandone la trasformazione. I processi descritti svolgono un ruolo importante nell'autodepurazione dei corpi idrici ma possono talvolta produrre intermedi più pericolosi dell'inquinante di partenza [1,2].

Di recente, con lo sviluppo di un software in grado di modellizzare con successo i processi fotochimici nelle acque naturali (APEX: Aqueous Photochemistry of Environmentally-occurring Xenobiotics [3]), è stato possibile prevedere le reazioni di trasformazione degli inquinanti in funzione delle caratteristiche dell'ambiente acquatico (composizione chimica, profondità, stagione) ed iniziare a correlare i processi fotochimici con le conseguenze dei cambiamenti climatici [4].

2. Relazione

Il presente lavoro descrive una serie di applicazioni della modellizzazione fotochimica, inclusi il destino fotoindotto degli inquinanti e la mappatura della fotoreattività delle acque superficiali.

2.1. Processi di fototrasformazione

Le reazioni fotochimiche possono contribuire alla degradazione degli inquinanti ed alla inattivazione di microrganismi patogeni, tra cui i virus presenti nelle acque superficiali. Nel caso degli inquinanti è possibile prevedere non soltanto il tempo di semivita dei composti disciolti ma anche i processi prevalenti (fotolisi diretta e/o reazioni fotosensibilizzate dalle diverse specie reattive). Tutto questo è importante, poiché le varie reazioni fotochimiche portano alla formazione di intermedi con diverso impatto ambientale. Anche se non sempre un certo intermedio di reazione è specifico per un determinato processo fotoindotto, ogni reazione tende a produrre una miscela di intermedi con rese diverse e legate al processo stesso. Ad esempio, i pesticidi della famiglia delle feniluree producono specie tossiche per reazione con $\cdot\text{OH}$ ma non con $^3\text{CDOM}^*$; le condizioni ambientali che favoriscono il primo processo tendono dunque ad aumentare l'impatto ambientale di questa classe di inquinanti [5]. Il ruolo delle diverse reazioni fotochimiche (dirette ed indirette) ha anche importanza nel caso della fotoinattivazione dei virus, poiché processi diversi tendono a prevalere in acque caratterizzate da differente profondità e composizione chimica [6].

2.2 Mappatura della fotoreattività delle acque superficiali

A partire dai dati di composizione chimica delle acque è possibile prevedere l'importanza delle reazioni fotochimiche. A livello europeo, dati piuttosto estesi di composizione chimica sono



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

disponibili sul sito del *Global Environment Monitoring System* (www.GEMStat.org) e possono essere utilizzati per la modellizzazione fotochimica. La Figura 1 mostra un esempio dei risultati del lavoro di modellizzazione nel caso di $\bullet\text{OH}$, in condizioni estive e per valori di latitudine compresi tra 40 e 50°N (allo scopo di limitare la variabilità dell'irradianza solare). Dalla figura si evince che i livelli più alti di concentrazione di $\bullet\text{OH}$ si riscontrano in Europa centrale (soprattutto in Francia) ed i livelli più bassi in Europa meridionale (Italia, Spagna). Tali risultati hanno implicazioni interessanti, per la fotodegradazione degli inquinanti che reagiscono prevalentemente con $\bullet\text{OH}$ e per la formazione di intermedi tossici attraverso il medesimo processo (ad es. nel caso delle feniluree).

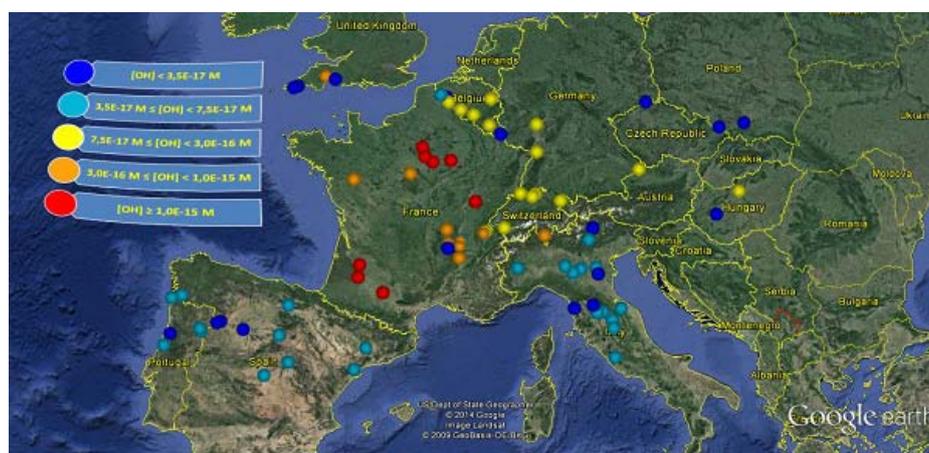


Fig. 1 – Mappatura delle concentrazioni di $\bullet\text{OH}$ (le più basse in blu, le più alte in rosso)

3. Conclusioni

Il lavoro di ricerca descritto permette di valutare i processi di trasformazione fotochimica degli inquinanti e di individuare le condizioni in cui essi possono essere più o meno persistenti, oppure in cui è favorita la formazione di intermedi pericolosi.

Gli sviluppi futuri riguarderanno la possibilità di correlare con crescente efficacia le modificazioni dei corpi idrici indotte dai cambiamenti climatici con i processi indotti dalla radiazione solare.

Bibliografia

- [1] **K. Fenner, S. Canonica, L.P. Wackett, M. Elsner**: "Evaluating pesticide degradation in the environment: Blind spots and emerging opportunities", *Science*, 341, 752-758, 2013.
- [2] **K. McNeill** (guest editor): "Themed issue on aquatic photochemistry", *Environ. Sci.: Processes Impacts*, 16, 626-878, 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.
- [4] **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.
- [5] **D. Fabbri, M. Minella, V. Maurino, C. Minero, D. Vione**: "Photochemical transformation of phenylurea herbicides in surface waters: A model assessment of persistence, and implications for the possible generation of hazardous intermediates", *Chemosphere*, 119, 601-607, 2015.
- [6] **M. J. Mattle, D. Vione, T. Kohn**: "Conceptual model and experimental framework to determine the contributions of direct and indirect photoreactions to the solar disinfection of MS2, phiX174, and adenovirus", *Environ. Sci. Technol.*, 49, 334-342, 2015.