CZU 574.58(478:282.247.314) **DOI: https://doi.org/10.53937/sea2023.05**

STUDIUL METALELOR ÎN ECOSISTEMELE ACVATICE ALE FLUVIULUI NISTRU: ABORDĂRI, EVALUĂRI, ELABORĂRI

Elena ZUBCOV*, Natalia ZUBCOV, Nina BAGRIN, Lucia BILEȚCHI, Victor CIORNEA, Olga JURMINSKAIA, Petru CIORBA
*autor corespondent: elzubcov@mail.ru

Universitatea de Stat din Moldova, Institutul de Zoologie, Centrul de Cercetare a Hidrobiocenozelor și Ecotoxicologiei, Laboratorul Hidrobiologie și Ecotoxicologie

Rezumat
Sunt prezentate unele rezultate privind migrația metalelor-microelemente în ecosistemele fl. Nistru în condițiile schimbărilor climaterice și activității umane, în special, ale hidroenergeticii, și legitățile stabilite de migrație a metalelor în sistemul „apă – suspensii – depuneri subacvatice” și de bioconcentrare care reprezintă unul din obiectivele fundamentale în descifrarea proceselor de funcționare a ecosistemelor acvatice.
Cuvinte-cheie: *ecosistem, fl. Nistru, metale, migrație, bioacumulare, toleranță, rezistență, hidrobionți, pești*

INTRODUCERE

În ecosistemele fluviale și lacustre metalele grele se referă la ecotoxicanți prioritari, luând în considerație potențialul lor ecotoxicologic și cancerigen. Metalele, fiind substanțe non-degradabile, persistente și având o capacitate înaltă de acumulare în mediul acvatic, în hidrobionţi, inclusiv în pești, au un potențial toxic pe termen lung [1-3, 9].

Cu toate acestea, apa, suspensiile solide, mâlurile, organismele acvatice sunt componentele de importanță majoră ale ecosistemelor acvatice, fiind determinante în procesele de migrație, concentrare a metalelor în mediul acvatic și de bioacumulare și biomagnificare a acestora în lanțurile trofice. Ca rezultat, analiza metalelor în sistemul extrem de mobil și complicat „apă – suspensii solide – mâluri – hidrobionți” este un instrument sau o metodologie valoroasă pentru estimarea rolului, proceselor de migrație, bioacumulare, poluare și autoepurare, a nivelului de toxicitate a metalelor, și pentru descifrarea proceselor de funcționare a ecosistemelor acvatice. De menționat și importanța vitală a metalelor pentru metabolismul viețuitoarelor acvatice, terestre, inclusiv al omului [9].

MATERIALE ȘI METODE DE CERCETARE

Au fost investigate eșantioane de apă, suspensii, mâluri, material biologic (plante, nevertebrate planctonice și bentonice, pești) colectate anual cel puțin pe anotimpuri (iarnă, primăvară, vară, toamnă), sau lunar, din ecosistemele acvatice pe cursul fl. Nistru și din afluenții lui, inclusiv din izvoarele și râurile mici din bazinul districtului fl. Nistru în limitele Republicii Moldova – de la Naslavcea până la Palanca.

Schema și metodele de cercetare utilizate corespund standardelor ISO adaptate la cele naționale. Ele sunt sistematizate în câteva ghiduri metodologice [3, 5, 8].

Nemijlocit *in situ* sau în primele 12 ore după prelevare, probele de apă au fost supuse filtrării prin filtre membranice cu diametrul porilor de 45 microni, pentru separarea metalelor dizolvate de cele în suspensii solide. Au fost realizate mai multe lucrări experimentale *in situ* și modelări în condiții de laborator atât pentru determinarea influenței și nivelului de acumulare a metalelor, cât și pentru evaluarea rolului organismelor acvatice în biomigrația metalelor.

În depunerile subacvatice a fost determinată concentrația metalelor și în soluții apoase, obținute prin centrifugarea depunerilor.

În condiții de laborator plantele colectate au fost spălate cu apă distilată, timp de 1-2 ore uscate pe hârtie de filtru, mărunțite mecanic și luată o cantitate de 0,3-0,4 g pentru digestie și

analiză. Moluștele au fost plasate în acvarii cu apă aerată și numai după 6-15 zile au fost luate separat eșantioane de țesuturi moi ale corpului și de cochilii în cantitate de 0,2-0,5 g pentru digestie și analize. Pentru digestia materialului biologic, a suspensiilor solide, mâlurilor, a fost utilizat acid azotic și clorhidric, vase de teflon și echipamentul SpeedWavefour (SW-4, Berghof, Germania).

O parte de plante și moluște au fost utilizate în experiențe de laborator, în scopul stabilirii rolului și nivelului de acumulare a metalelor în condiții modelate de acvariu.

Eșantioanele de apă, suspensii solide, mâluri și material biologic, după digestie, au fost supuse analizei prin metoda de emisie atomică cu plasmă cuplată inductiv, utilizând spectrometrul ThermoScientific iCAP 6200 Duo ICP-OES (Thermo Fisher Scientific, Marea Britanie) [8]. Rezultatele cercetărilor multianuale au fost supuse prelucrării matematice conform metodelor unanim acceptate în statistică, fiind utilizate, de asemenea, programele contemporane Excel, Statistica.

REZULTATELE ȘI DISCUȚII

Stabilirea legităților de migrație a substanțelor chimice în sistemul dinamic şi destul de complicat „apă – suspensii – depuneri subacvatice” reprezintă unul din obiectivele fundamentale în descifrarea proceselor de funcționare a ecosistemelor acvatice. Raportul metalelor dizolvate și a celor în substanțele solide și mâlurile din râuri reprezintă și un criteriu geochimic al mobilității substanțelor chimice în mediu, nivelului de eroziune și denudație și alte procese care se petrec în bazinul hidrografic.

Sub acest aspect, cel mai puțin sunt cercetate metalele-microelemente. Printre factorii de bază care determină repartizarea şi migrația metalelor în sistemul „apă – suspensii – depuneri subacvatice” în apele fl. Nistru se numără: schimbările climaterice, relieful puternic dezmembrat, procesele intense de erodare în bazinul hidrografic, caracterul pluvial torențial al precipitațiilor atmosferice, particularitățile fizico-chimice ale solurilor și rocilor, parametrii hidrologici, proprietățile chimice ale metalelor, starea faunei și florei acvatice, și factorul uman – poluarea cu ape industriale și menajere insuficient epurate, irigarea și chimizarea terenurilor agricole, diminuarea zonelor de protecție a râurilor și a teritoriului împădurit și, nu în ultimul rând, distrugerea albiei fluviului prin edificarea construcțiilor hidrotehnice, inclusiv a lacurilor de baraj nemijlocit pe albie și a celor de acumulare pe malurile fluviului în scop hidroenergetic, în deosebi, a centralelor hidroelectrice cu utilizarea apelor prin acumulare și pompare.

Dinamica raportului concentrațiilor metalelor în forme solubile și ale celor în suspensii solide servește drept parametru de bază pentru mai mulți indicatori elaborați în ultimii ani, de exemplu, pentru indicatorul de contaminare care este utilizat la estimarea riscului de poluare a apelor curgătoare și care nu poate fi utilizat pentru estimarea stării râurilor modificate de construcții hidroenergetice, precum este fl. Nistru.

Ca dovadă este faptul că în anii’ 1980-1990, până la punerea în funcție a stației hidroenergetice 1 (CHE-1) a Complexului Hidroenergetic Nistrean (CHEN), concentrațiile metalelor în apele fl. Nistru au fost permanent mai mici decât cele în suspensii, ceea ce este caracteristic pentru regiunea fizico-geografică a bazinului hidrografic [9-11] (Figura 1). Raportul dintre metalele dizolvate și cele din suspensii solide în apele Nistrului era într-o dependență puternică (r= 0,7-0,8) de debitul apei în fluviu și cantitatea suspensiilor, necătând la poluarea înaltă a mediului cu Cu, Zn, din cauza chimizării intensive a terenurilor agricole, dar și cu Pb și Ni, în rezultatul deversării apelor reziduale industriale.

Raportul conținutului metalelor în suspensii și cel al metalelor dizolvate în apele râurilor este o măsură importantă privind estimarea impactului metalelor asupra hidrobiocenozelor și a echilibrului între procesele de autoepurare și poluare secundară ale ecosistemelor acvatice. Mobilitatea relativă a metalelor, determinată ca raportul metalelor în suspensie la conţinutul lor sumar (în soluții + în suspensii) constituie un indicator al proceselor exogene care au loc în bazinul hidrografic al râurilor [9-11].

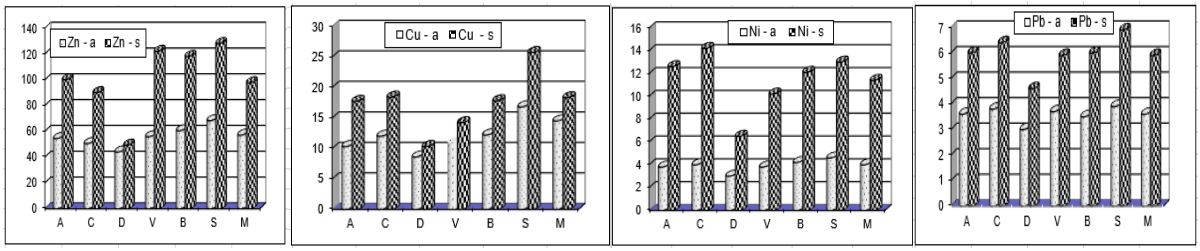


Fig. 1. Dinamica metalelor în apă (a) și suspensii solide (s), (µg/L) până la darea în exploatare a CHEN. *A-Otaci, C-Camenca- intrarea in acumularea Dubăsari, D-la barajul lacului, V-Vadul lui Vodă, B- or.Benderi (Tighina), S -Sucleia, M-Maiaki*

Actualmente, raportul dintre concentrațiile metalelor solubile și cele în suspensii a devenit invers: în suspensii concentrațiile metalelor sunt vizibil mai mici decât cele ale metalelor dizolvate în apă, fenomen ce nu corespunde condițiilor naturale (Figura 2).

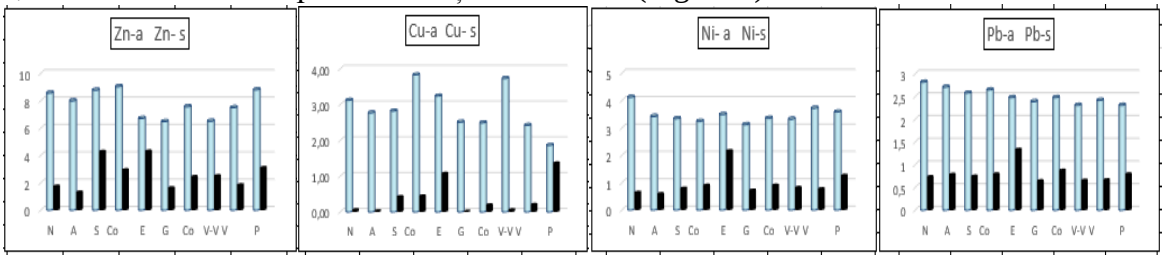


Fig. 2. Dinamica metalelor în apă (a) și suspensii solide (s), (µg/L) primăvara anului 2023
N – Naslavcea, V – Vălcineț, S – Soroca, C – Camenca, E – Erjova (Hârjău), G – Goian, Co – Cocieri, V-V – Vadul lui Vodă, Va – Varnița, P – Palanca

Suspensiile muntoase nu mai pătrund pe teritoriul Republicii Moldova și nu mai sunt o parte componentă a proceselor de acumulare, sedimentare și autoepurare a apelor fl. Nistru. În r. Prut, afluenții fl. Nistru – râurile Răut, Bâc, Botna și râurile mici din bazinele hidrografice ale acestor afluenți – concentrațiile metalelor în suspensiile solide sunt vizibil mai înalte decât cele din apă.

În particular, în stabilirea legităților fundamentale ale migraţiei metalelor în ecosistemele acvatice și, în ansamblu, în dezvoltarea teoriei formării compoziției chimice a apelor naturale, un rol deosebit revine cercetărilor detaliate ale acumulării metalelor în plantele și animalele acvatice, în dependență de complexul factorilor fizico-geografici, biologici și antropici.

Nivelul acumulării metalelor în hidrobionţi permite estimarea proceselor biologice și a rolului comunităților de hidrobionţi în circuitul metalelor și descifrarea proceselor de funcționare a ecosistemelor acvatice. Identificarea legităților de acumulare a metalelor în dependență de factorii de mediu, proprietățile metalelor și specificul hidrobionților este importantă și din punct de vedere aplicativ, de exemplu, în cazul utilizării metalelor în calitate de microîngrășăminte în rația alimentară a speciilor industriale, elaborarea metodelor controlului hidrobiologic al poluării ecosistemelor acvatice, determinarea capacității de tampon a unui sau altui ecosistem acvatic și elaborarea măsurilor concrete privind valorificarea durabilă a resurselor acvatice.

Materialele despre nivelul acumulării metalelor în speciile industriale și naturale de alge, crustacee, moluște, pești în aspect biochimic, toxicologic cât şi în cel sanitaro-igienic servesc drept bază informațională pentru biomonitoring.

Comunitățile plantelor acvatice și cele ale nevertebratelor bentonice au o importanță deosebită în migraţia biologică și circuitul metalelor în ecosistemele acvatice. Plantele acvatice posedă și o rezistență înaltă, fiind capabile de a acumula cantități mari de metale [7]. Unii autori mai numesc plantele macro-concentratoare de metale și „metalofite” [1, 2, 6].

Deoarece plantele acvatice posedă o rezistență înaltă la concentraţiile toxice ale metalelor, fapt confirmat și prin modelări de laborator, şi au o creștere intensă, ele servesc ca biofiltre în procesele de autoepurare și pot fi utilizate pentru epurarea apelor uzate, însă, în condiții de

ecosistem acvatic, în perioada de toamnă-iarnă plantele pot deveni surse de poluare secundară cu metale grele, fenomen observat în lacul de răcire al Centralei Termoelectrice Cuciurgan.

Investigațiile realizate au demonstrat că în toate ecosistemele investigate există o dinamică sezonieră în procesul de acumulare a metalelor, concentrațiile crescând evident până în perioada de vară, apoi descrescând începând cu luna septembrie și atingând valorile minime în noiembrie [7, 9, 10].

În ultimii ani se observă o acoperire intensă a ecosistemelor curgătoare și semistagnante cu plante acvatice. Eșantioanele de plante (*Elodea canadensis, Myriophyllum spicatum, Potamogeton perfoliatus, Lemna minor, Ceratophyllum demersum ș*.a.) au fost colectate în perioada de vegetație din sectorul medial și cel inferior al fluviului. O parte din ele au fost utilizate pentru experiențe de scurtă durată, pentru determinarea nivelului de bioconcentrare a metalelor grele și toxice. În condiții experimentale, cele mai mici concentrații s-au acumulat în *Lemna minor,* iar cele mai înalte – în *Potamogeton perfoliatus* (Figura 3).

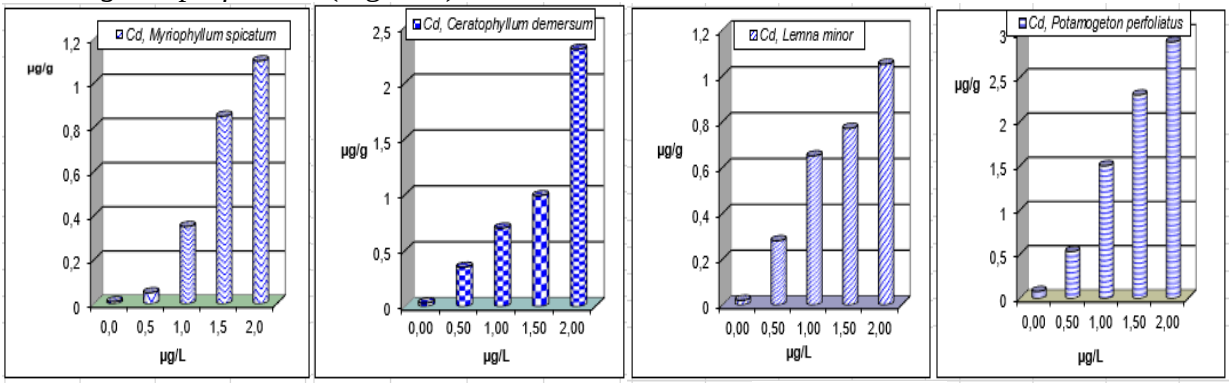


Fig. 3. Dinanica acumulării Cd in *Myriophyllum spicatum, Potamogeton perfoliatus, Lemna minor, Ceratophyllum demersum* (modelări de acvariu timp de 10 zile)

Factorul de bioconcentrare, mai numit și factor de bioacumulare, și coeficient de bioacumulare, permite aprecierea cantitativă a fenomenului de acumulare a substanțelor chimice. Factorul de bioconcentrare, calculat drept raportul dintre concentrația metalelor în hidrobionţi și concentrația echivalentă în mediu [1, 2, 6] pe deplin poate fi utilizat în cazul plantelor acvatice și al nevertebratelor planctonice.

În cazul nevertebratelor bentonice, în deosebi, al moluștelor bivalve, cărora le revine peste 80-90% din biomasa nevertebratelor bentonice, factorul sus-numit nu reflectă situația reală, mai corect, este imposibil de determinat corect.

Nivelul de acumulare a metalelor a fost analizat în diverse specii de moluște acvatice (*Anodonta anatine* (Linnaeus, 1758), *Unio tumidus* (Philipson, 1788), *Crassiana crassa* (Philipsson in Retzius, 1788) din familia Unionidae și *Dreissena polymorpha* (Pallas, 1771), *Dreissena bugensis* (Andrusov, 1897) din familia Dreissenidae) din ecosistemele acvatice și au fost efectuate mai multe modelări de laborator. Limitele oscilării concentrațiilor metalelor în nevertebratele bentonice sunt foarte mari și sunt condiționate atât de variația condițiilor naturale ale mediului ambiant, importanța biologică a metalelor, cât și de particularitățile taxonomice și de vârstă ale hidrobionților.

A fost stabilită o corelație liniară între concentrația metalelor în apă și cea în cochilia moluștelor, determinată, probabil, de procesele de sorbție fizico-chimică. În condiții experimentale a fost demonstrat că acumularea metalelor în țesuturile moi ale moluștelor este mult mai complicată și depinde de procesele biologice și biochimice, mai corect – de metabolismul speciilor (Figura 4).

Mai mult ca atât, aceste nevertebratele bentonice își petrec o bună parte de timp în stratul de depuneri subacvatice. În plus, ele filtrează din apă suspensii, microorganisme, zoo- și fitoplancton. Care este în așa caz ponderea concentrației metalului în mediul de trai?

Și mai complicată este utilizarea acestor coeficienți pentru ihtiofaună.

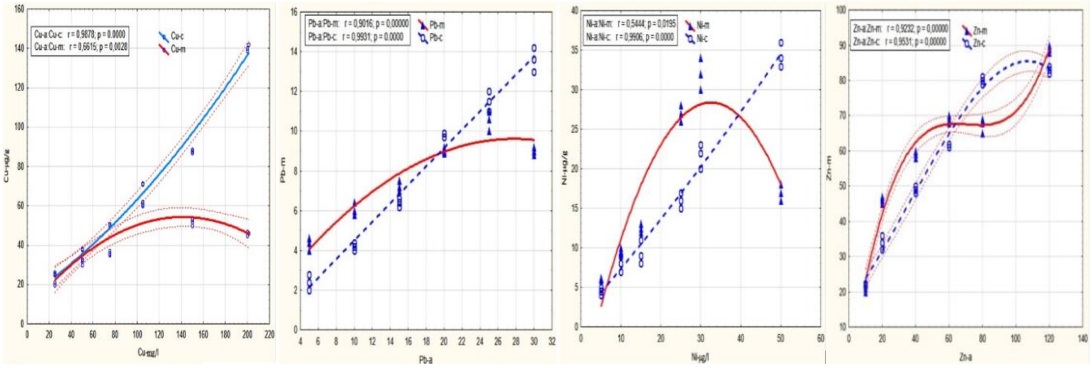


Fig. 4. Legitățile acumulării metalelor (*Cu, Pb, Ni, Zn*) în cochilie (c) și țesuturi moi (m), *Unio tumidus* (modelări de acvariu)

Grație investigaţiilor multianuale privind nivelul de acumulare și influența (pozitivă ori toxică) metalelor asupra peștilor la diferite etape ale ontogenezei [12, 15], s-a constatat că:

- conținutul de metale în icrele și larvele de pește constituie o imagine exactă a dinamicii conținutului de metale în apă (r=0,90-0,98) şi a particularităților metabolice ale speciilor, astfel că icrele și larvele pot fi utilizate în monitoringul ecosistemelor acvatice și în investigarea toxicității metalelor;
- la etapa de alevin nivelul bioconcentrării metalelor este determinat mai mult de conținutul metalelor în nutriție și mai puțin de conținutul lor în apă;
- peștii maturizați posedă un mecanism al homeostazei destul de dezvoltat care reglează procesele de acumulare și redistribuire a metalelor între diferite organe, în dependență de metabolismul plastic și generativ al peștilor și necesitățile lor pentru un metal sau altul;
- în perioada premergătoare depunerii icrelor, au loc procese intense de acumulare a metalelor biologic importante în gonade, însoțite de micșorarea concentrațiilor lor în mușchii scheletici, iar în perioada de creștere – invers;
- cu toate acestea, conținutul metalelor în organele și țesuturile peștilor reprezintă o funcție a componenței mediului.

Unele investigații privind nivelul de acumulare și rolul metalelor la diferite etape ale ontogenezei peștilor au permis elaborarea metodologiilor și procedeelor noi, brevetarea acestora şi implementarea în practica piscicolă, pentru sporirea viabilității larvelor și puietului, fortificarea creșterii bazei trofice naturale în helește și dezvoltarea ciprinidelor la etapa de maturizare prin utilizarea metalelor-microelemente [4, 9, 13-15].

CONCLUSII

Elaborarea bazelor științifice pentru estimarea funcționării ecosistemelor acvatice și argumentarea măsurilor compensatorii, fiind o abordare științifică fundamentală în biologie și protecția mediului, presupune obținerea cunoștințelor noi, prin studii *in situ*, modelări de laborator, privind legitățile migrației și circuitul substanțelor chimice, a proceselor de bioacumulare, biomagnificare a ecotoxicanților și xenobionților, determinarea limitelor de toleranță a hidrobionților și a capacității de tampon, autoepurare și poluare secundară a ecosistemelor.

Migrația metalelor în sistemul „apă – suspensii solide – mâluri – hidrobionți” este într-o dependență directă de factorii geografici, inclusiv hidrologici, parametrii fizice-chimici ai apelor, mâlurilor, starea hidrobiocenozelor și, nu în ultimul rând, de proprietățile metalelor și raportul între ele. Raportul concentrațiilor metalelor în apă, suspensii solide este un indice al proprietăților de sorbție-desorbție și al proceselor de autoepurare și poluare secundară.

Biomonitoringul metalelor în ecosistemele acvatice, cu scopul determinării limitelor de toleranță şi evaluării rezistenței hidrobionţilor în condițiile schimbărilor climatice, instabilității mediului acvatic, constituie o prioritate din mai multe considerente. În primul rând, aceste investigații

contribuie semnificativ la soluționarea problemelor cu caracter fundamental – stabilirea evoluției diversității specifice a hidrobiocenozelor, descifrarea mecanismelor de menținere a biodiversității, proceselor productivității și structurii trofice a comunităților, circuitului şi fluxului elementelor chimice în lanțurile trofice ale ecosistemului. În al doilea rând, biomonitoringul este temeiul fortificării valorificării durabile și protecției genofondului faunei și florei acvatice, elaborarea recomandărilor privind restaurarea şi valorificarea durabilă a resurselor acvatice.

Este indiscutabilă oportunitatea întrebuințării microelementelor-metale în tehnologiile industriale contemporane de cultură a speciilor industrial-valoroase de pești, atât în scopul măririi ritmului de creștere, cât și al sporirii rezistenței biologice a peștilor la diferite etape de ontogeneză, ceea ce are o mare importantă și în cadrul obținerii puietului viabil de peștii în scopul completării comunității piscicole a ecosistemelor fluviale și lacustre.

Lucrarea este realizată în cadrul proiectului 20.80009.7007.06 Determinarea schimbărilor mediului acvatic, evaluarea migrației şi impactului poluanților, stabilirea legităților funcționării hidrobiocenozelor și prevenirea consecințelor nefaste asupraecosistemelor – AQUABIO (Program de Stat 2020-2023).

REFERENȚE

1. ALI, H.; KHAN, E. What are heavy metals? Long-standing controversy over the scientific use of the term ‘heavy metals’– proposal of a comprehensive definition. Toxicological & Environmental Chemistry 2018;100:6-19
2. ALI, H.; KHAN, E. Trophic transfer, bioaccumulation, and biomagnification of non-essential hazardous heavy metals and metalloids in food chains/webs— Concepts and implications for wildlife and human health. Human and Heavy Metals - Their Environmental Impacts and Mitigation 18 Ecological Risk Assessment: An International Journal 2019;25:1353-76.
3. Ecotoxicological methodological guide for environmental monitoring: problematics, laboratory techniques and health risk investigation / editors: Elena Zubcov, Antoaneta Ene. – Chişinău: S. n., 2021, 112 p.
4. Ghid metodologic pentru piscicultori. Ed.: Zubcov Elena; Miron Liviu-Dan. – Chişinău: S. n., 2022 (F.E.-P. „Tipografia Centrală”). – 93 p. ISBN 978-5-88554-098-8
5. Guidance on the monitoring of water quality and assessment of the ecological status of aquatic ecosystems. Editors: Bileţchi Lucia, Zubcov Elena. Chişinău: S. n., 2020, 92 p.
6. KUMAR, B.; SENTHIL KUMAR K.; PRIYA, M.; MUKHOPADHYAY, D.; SHAH, R. Distribution, partitioning, bioaccumulation of trace elements in water, sediment and fish from sewage fed fish ponds in eastern Kolkata, India. Toxicological & Environ Chemistry 2010;92:243-60.
7. ZUBCOV, E.; BILETCHI, L.; ZUBCOV, N.; PHILIPENKO, E.; BORODIN, N. *The metal accumulation in aquatic plants of Dubăsari and Cuciurgan reservoirs*. Muzeul Olteniei Craiova. Oltenia. Studii şi comunicări. Ştiinţele Naturii. Tom. 29, No. 2/2013, pp. 216-219. http://olteniastudiisicomunicaristiintelenaturii.ro/v29_2.html
8. ZUBCOV, E.; CIORNEA, V.; ENE, A. Micro- and macroelement analysis of environmental components în Guidance on the monitoring of water quality and assessment of the ecological status of aquatic ecosystems, 2021, Chisinău,Tipografia Centrala, p.8-20.
9. ZUBCOV, E.; TODERAȘ, I.; ZUBCOV, N.; BILEȚCHI, L. Repartizarea, migrația și rolul microelementelor în apele de suprafață. In: *Microelementele în componentele biosferei și aplicarea lor în agricultură și medicină.* Ed. Pontos. Chișinău, 2016, p.78-107.
10. ZUBCOV, E.; ZUBCOV, N.; ENE, A.; BAGRIN, N.; BILETCHI, L. The dynamics of trace elements in Dniester River ecosistems. *Journal of Science and Arts Chemistry Section,* Year 10, No.2 (13), pp.281-286, 2010.
11. ZUBCOV, E.; ZUBCOV, N. The dynamics of the content and migration of trace metals in aquatic ecosystems of Moldova. In: E3S Web ofConferences, 1, 32009, *Proceedings of the 16th International Conference on Heavy Metals in the Environment*, Rome, Italy. Published online: 23 April 2013. DOI: 10.1051/e3sconf/20130132009.
12. ZUBCOV, E.; ZUBCOV, N.; ENE, A.; BILETCHI, L. Assessment of copper and zinc levels in fish from freshwater ecosystems of Moldova. *Environmental Science and Pollution Research*. 2012, 19(6),2238–2247. ISSN: 0944-1344 (Print), 1614-7499 (Online). doi: 10.1007/s11356-011-0728-5 (IF: 2.651).
13. ZUBCOV, E.; ZUBCOV, N.; UNGUREANU, L.; BAGRIN, N.; MIRON, L.-D.; BULAT, DN.; CIORBA, P.; BILEȚCHI, L.; ANDREEV, N. Procedeu de creștere a peștilor reproducători de ciprinide în helești. Brevet de invenție nr. 1646. BOPI nr. 10/2022
14. ZUBCOV, E.; ZUBCOV, N.; UNGUREANU, L.; BILEȚCHI, L.; BAGRIN, N.; BORODIN, N.; LEBEDENCO, L. Procedeu de intensificare a dezvoltării bazei trofice naturale în helești. Brevet de invenţie nr. 449. BOPI nr. 12/2011
15. ЗУБКОВА, Н. Закономерности накопления и роль микроэлементов в онтогенезе рыб. Chișinău: Știința, 2011, 88 p. ISBN 978-9975-67-753-0