STABILIREA IMPACTULUI POLUĂRII CU VITAMINA B_6 ASUPRA CAPACITĂȚII DE AUTOPURIFICARE A SISTEMELOR ACVATICE NATURALE (LACURI)

ESTABLISHING THE IMPACT OF VITAMIN B_6 POLLUTION ON SELF-PURIFICATION CAPACITY A NATURAL AQUATIC SYSTEMS (LAKS)

CZU: 54:574:577.16:556.55 **https://doi.org/10.59295/spd2024n.72**

Elena BUNDUCHI,
ORCID: 0000-0003-2275-9918
e-mail: elena.bunduchi@usm.md
Universitatea de Stat din Moldova
Viorica GLADCHI,
ORCID: 0000-0002-5847-4466
e-mail: viorica.gladchi@usm.md
Universitatea de Stat din Moldova
Maxim CISTEACOV,
ORCID: 0000-0001-6486-616X
e-mail: maxim27.98@gmail.com
Universitatea de Stat din Moldova
Angela LIS,
ORCID: 0000-0003-1111-7485
e-mail: angela.lis@usm.md
Universitatea de Stat din Moldova
Vladislav BLONSCHI,
ORCID: 0000-0001-8628-6756
e-mail: vlad.blonschi@usm.md
Universitatea de Stat din Moldova
Gheorghe DUCA,
ORCID: 0000-0001-7265-6293
e-mail: gheorghe.duca@usm.com
Institutul de Chimie, Universitatea de Stat din Moldova

Summary. *In the framework of this research, it was aimed to establish which concentrations of vitamin B_6 can be considered triggers of the pollution phenomenon in natural aquatic systems of the lentic type, such as the Danceni and Ghidighici lakes. The modeling was done on microcosm type systems. The pollution and auopurification processes were monitored according to the quality indicators for natural waters: pH, permanganateometric oxidizability (CCO_{Mn}), degree of saturation with dissolved oxygen (OD, mgO_2/L) and inhibition capacity ($\Sigma k_i[S_i]$, s^{-1}). Research*

shows that natural waters can become vulnerable to vitamin B_6 pollution in concentrations of the order of $\leq 0.5 \cdot 10^{-4}$ M, because self-purification processes fail to eliminate the pollution caused by these concentrations, only slightly attenuating it. The consumption of active forms of oxygen, OH radicals, important particles of the chemical self-purification process of natural waters, highlight even more the negative impact of the pollution of aquatic systems with vitamin B_6.

Keywords: *self-purification, lake waters, microcosm, pollution, vitamin B6.*

Cuvinte-cheie: *autopuritifcare, ape de lac, microcosm, poluare, vitamina B_6.*

INTRODUCERE

Existenţa circuitului global al apei şi proprietatea ei de a dizolva diferite gaze, substanţe organice şi minerale, determină compoziţia acesteia. Totodată, fiind şi mediu de viaţă pentru organismele vii, apa se găseşte într-o stare dinamic echilibrată prin schimbul de substanţe cu biocenoza acvatică. Până a nu deveni considerabilă acţiunea antropogenă, procesele naturale de autopurificare erau în stare să se opună modificării calităţii apei. Poluarea antropogenă a condus la perturbarea acestui echilibru, generând eutrofizarea bazinelor acvatice, schimbarea biocenozelor, apariţia efectelor de toxicitate. Pentru a preveni aceste consecinţe nefaste se fac monitorizări permanente a calităţii apelor naturale, care, totodată sunt susținute și de cercetări de laborator privind comportamentul/transformarea/eliminarea unor substanțe de natură autohtonă și alohtonă în condițiile mediului ambiant [1, 2].

Din cauza caracterului stagnant al apei, corpurile acvatice de tip lentice sunt mai vulnerabile la fenomenul de poluare. În cadrul acestei cercetări s-a urmărit de a stabili concentrația/concentrațiile de vitamina B_6 care pot fi transformate de sistemul de autopurificare a sistemelor acvatice naturale lentice, lacurile Dănceni și Ghidighici și a înlătura fenomenul de poluare produs de aceasta.

Selectarea vitaminei B_6 pentru îndeplinirea rolului de poluant este determinată de posibilitatea înaltă de accedere a acesteia în sistemele acvatice. Vitamina B_6 este un metabolit esențial în multe organisme acvatice. Este produsă de plante, bacterii și ciuperci. Poate acționa ca o coenzimă pentru numeroase enzime metabolice și s-a dovedit a fi un antioxidant puternic [3]. Este cunoscut că vitamina îndeplinește o varietate de funcții și în organismul uman. Respectiv, utilizarea acesteia pentru proprietățile terapeutice valoroase conduce, odată cu creșterea consumului, și la creșterea producției acesteia. Deci, vitamina B_6, inevitabil, poate ajunge în apele naturale atât urmare a realizării proceselor metabolice, cât și cu apele reziduale și cele menajere.

Ambele lacuri implicate în studiu, Ghidighici și Dănceni, au atât rol economic, cât și ecologic. Rezervele de apă stocate în aceste lacuri permit irigarea suprafeţelor adiacente ale lacului. Totodată, teritoriile lacurilor sunt și o rezervaţie de plante, pasări şi peşti.

Lacul de acumulare Ghidighici a fost construit pe cursul de mijloc al râului Bâc. Scopul de bază al acestuia a fost protecția contra inundațiilor a mun. Chișinău, precum și irigare, piscicultură, recreere. Datele actuale arată că parametrii de proiectare a lacului

s-au modificat considerabil, astfel suprafața oglinzii apei s-a diminuat cu 25%, iar gradul de colmatare a lacului este destul de ridicat și ajunge la 41.2% [4]. Datele privind monitorizarea, studiul compoziției chimice, proceselor de poluare și autopurificare a apelor lacului Ghidighici pentru anii 2015-2019 scot în evidență și deprecierea calității apelor. În lacul de acumulare se formau mase de apă alcaline, cu pH-ul mediu de 9.2. Gradul de saturație cu oxigenul dizolvat (GS, O_2) a variat în limite largi de la 36 % până la 147 %, aceste date arată la producerea situațiilor extreme cu referire la saturația cu oxigen, atât de deficit, cât și de suprasaturare. Rezultatele privind conținutul de substanțe organice ușor degradabile, măsurate cu parametrul CBO_5, indică că în peste 50 % dintre probele de apă analizate se conțineau cantități de substanțe biodegradabile care depășeau concentrația limită admisibilă. Valoarea medie a oxidabilității bicromatice (CCO_{Cr}), 36.3 mgO/L, demonstrează despre o depășire de mai mult de 2 ori a concentrației limită admisibilă. Cantitățile stabilite de forme minerale ale azotului și fosforului plasează obiectul acvatic în categoria de corp acvatic puternic eutrofizat [1].

Cel de al doilea lac de acumulare, Dănceni / Ialoveni, este situat pe râul Işnovăț. Destinația de bază este irigare, piscicultură, recreere. Parametrii inițiali ai lacului au suferit schimbări, dar mai mici decât pentru lacul Ghidighici. Estimările actuale arată că suprafața oglinzii apei s-a micșorat cu 13%, iar colmatarea atinge 29% [4]. Supravegherea calității apelor lacului Dănceni denotă despre o scădere a calității acestora. Valorile pH-lui permanent au fost mai mari decât cele admisibile pentru apele de suprafață, având o medie de 9.3 unități. Regimul de oxigen a fost satisfăcător și a constituit în medie 8.0 mgO_2/L. Apele lacului conțineau cantități sporite de substanțe ușor și greu degradabile. Pentru 60 % dintre probe valorile de monitorizare arătau despre depășirea concentrației limită admisibilă pentru substanțele ușor biodegradabile. Conținutul mediu al substanțelor greu degradabile plasează apele în clasa a IV-a de calitate, penultima dintre cele cinci ale clasificării. După conținutul de nutrienți se poate afirma despre un grad avansat de eutrofizare a apelor lacului [1].

Alterarea calității apelor celor două corpuri acvatice, semnalată de indicatorii de calitate, sugerează că capacitatea de autopurificare a corpurilor acvatice este compromisă ca urmare a producerii constante a fenomenului de poluare. Deci, sunt necesare cercetări care să scoată în evidență substanțele/grupurile de substanțe și concentrațiile acestora care pun în dificultate sistemul de autopurificare a acestor sisteme acvatice în particular, dar și a apelor naturale în general.

MATERIALE ȘI METODE

Modelările au fost realizate pe modele simplificate ale ecosistemelor menţinute în ambianţă de laborator, sisteme de tip microcosm (acvarii cu apă naturală). Volumul fiecărui sistem de apă naturală (lacul Dănceni, lacul Ghidighici) a fost de 5 L. Procesul de poluare artificială a sistemelor acvatice a fost modelat cu adăugarea în microcosm a cantităților de vitamină B_6, astfel ca în acestea să se atingă valori ale concentrațiilor care

să modeleze situația de poluare în apele naturale şi au constituit $0.8 \cdot 10^{-4}$M, $1.0 \cdot 10^{-4}$M, $1.5 \cdot 10^{-4}$M, $2.0 \cdot 10^{-4}$M pentru sistemele pe bază de apă din lacul Dănceni și, respectiv, de $0.5 \cdot 10^{-4}$M, $0.8 \cdot 10^{-4}$M, $1.0 \cdot 10^{-4}$M, $1.2 \cdot 10^{-4}$M în microcosmul cu apă din lacul Ghidighici.

Au fost prelevate probe de apă, până (t = 0 h), imediat (t = 2 h) și după poluare (t = 24 h, 48 h, 72 h) și măsurați indicatorii de calitate pentru apele naturale: pH-ul, oxidabilitatea permanganatometrică (CCO_{Mn}), gradul de saturație cu oxigen dizolvat (OD, mgO_2/L) și capacitatea de inhibiţie ($\Sigma k_i[S_i]$, s^{-1}) [5, 6]. Valorile obținute au fost comparate cu cele ale referinței – apă de lac fără poluare indusă/artificială și cu cele stabilite până la poluare.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Măsurările preliminare adăugării substratului poluant, la t = 0 h, arată că sistemele acvatice naturale se caracterizau prin valori ale pH-lui de circa 8.5-9.0 unităţi (Tab. 1), valori stabilite și în perioada monitorizării corpurilor acvatice [1]. După 2 h de la adăugarea poluantului, și în următoarele zile ale monitorizării, echilibrul acido-bazic al apelor naturale rămâne, aproximativ, la același nivel ca și până la poluarea indusă. Datele vin să confirme că nici substratul și nici produsele de transformare ale acestuia nu dețin proprietăți acido-bazice pronunțate, respectiv, poluarea cu vitamina B_6 nu a condus la modificarea accentuată a valorii pH-lui caracteristic apelor corpurilor acvatice din studiu.

Tabelul 1. Dinamica valorilor pH-lui

Ore de la începerea experimentului	Referinţa – apă naturală	Microcosm			
		I $[B_6] = 0.8 \cdot 10^{-4}$ M	**II** $[B_6] = 1.0 \cdot 10^{-4}$ M	**III** $[B_6] = 1.5 \cdot 10^{-4}$M	**IV** $[B_6] = 2.0 \cdot 10^{-4}$M
microcosme ce conțin apă de lac din Dănceni					
0 h	9.17	9.16	9.07	9.21	9.23
2 h	9.24	9.19	9.18	9.13	9.10
24 h	9.20	9.16	9.16	9.11	9.05
48 h	9.16	9.14	9.12	9.07	9.07
72 h	9.18	9.15	9.14	9.12	9.06
microcosme ce conțin apă de lac din Ghidighici					
0 h	8.50	8.48	8.47	8.45	8.43
2 h	8.58	8.33	8.48	8.46	8.42
24 h	8.76	8.75	8.74	8.72	8.70
48 h	8.79	8.80	8.78	8.76	8.75
72 h	8.82	8.82	8.81	8.80	8.78

[date proprii]

Din datele prezentate în Tabelul 2 se poate constata că, până la accederea vitaminei, apele lacului Dănceni erau suprasaturate cu oxigen (134.0-141.0) % O_2. La pătrunderea vitaminei B_6 sistemul de autopurificare al apelor lacului a reacţionat prin punerea în funcţiune a procesului biochimic de autopurificare. În primele 24 de ore se atestă un consum de circa 30 % de oxigen dizolvat, după care conţinutul acestuia se menţine practic la acelaşi nivel de saturaţie în toate sistemele, indiferent de concentrația inițială a poluantului.

Măsurările preliminare cu referire la regimul de oxigen indică la o situație satisfăcătoare privind saturația cu oxigen (74.4-78.9) % O_2 a apelor lacului Ghidighici.

Tabelul 2. Dinamica gradului de saturaţie cu oxigen, % O_2

Ore de la începerea experimentului	Referința – apă naturală	Microcosm			
		I $[B_6] = 0.8 \cdot 10^{-4}$ M	**II** $[B_6] = 1.0 \cdot 10^{-4}$ M	**III** $[B_6] = 1.5 \cdot 10^{-4}$M	**IV** $[B_6] = 2.0 \cdot 10^{-4}$ M
microcosme ce conțin apă de lac din Dănceni					
0 h	146.0	141.0	139.0	136.0	134.0
2 h	146.0	141.0	139.0	136.0	134.0
24 h	103.0	101.0	104.0	101.0	104.0
48 h	114.0	102.0	103.0	101.0	100.0
72 h	108.0	102.0	104.0	100.0	100.0
microcosme ce conțin apă de lac din Ghidighici					
0 h	74.1	78.9	75.4	74.3	74.4
2 h	74.1	79.6	75.9	74.1	74.1
24 h	-	-	-	-	-
48 h	92.3	92.3	90.5	90.5	87.1
72 h	99.4	92.2	88.6	86.8	88.6

[date proprii]

Evoluția saturației cu oxigen după adăugarea vitaminei B_6 demonstrează că sistemul de autopurificare biochimic al acestuia nu a acționat pentru a elimina poluarea produsă de vitamină, chiar dacă substanța face parte din metaboliții microorganismelor acvatice și nu este un xenobiot. Situația dată dovedește că, din cauza prezenței poluării înalte inițiale, canalul de autopurificare biochimică este saturat și biota nu mai poate prelucra cantități noi de poluanți.

Evaluarea calității apei cu parametrul oxidabilitatea permanganatometrică (CCO_{Mn}) relevă că până la poluarea indusă (Tab. 3), apele ambelor lacuri aveau o încărcătură de substanțe organice ce le depășeau pe cele stabilite ca norme pentru funcționarea ecosistemelor [7]. Adăugarea vitaminei a condus la o creștere și mai mare a poluării, de 2-3 ori, în cazul apelor de lac din Dănceni și de la 1.6 până la 2.6 ori pentru apele de lac

Ghidighici. Dinamica valorilor indicatorului CCO_{Mn} în următoarele zile de monitorizare sugerează că procesele de autopurificare practic nu au reușit să atenueze procesul de poluare.

Măsurările, până la adăugarea vitaminelor, efectuate asupra apei naturale, au indicat la o capacitate de autopurificare scăzută a apelor lac. Dănceni susţinută de radicalii $^{\bullet}OH$ (Tab.4), valorile capacității de inhibiție, $(8.0\text{-}11.1)\cdot10^5$ s^{-1}, plasând apele în categoria apelor cu poluare mare cu substanțe ce întrerup lanțul de autopurificare radicalic. Apele de lac Ghidighici utilizate pentru formarea sistemelor de tip microcosm avea o poluare mai moderată cu substanțe captori de radicali $^{\bullet}OH$. Indicatorul capacitatea de inhibiție era în limitele $(3.3\text{-}5.4)\cdot10^5$ s^{-1}, valori care erau ușor mai mari față de mărimile caracteristice acestui indicator pentru apele naturale în stare normală ($< 3\cdot10^5$ s^{-1}).

Tabelul 3. Dinamica oxidabilităţii permanganatometrice, mgO/L

Ore de la începerea experimentului	Referința – apă naturală	Microcosm			
		I $[B_6] = 0.8\cdot10^{-4}$ M	**II** $[B_6] = 1.0\cdot10^{-4}$ M	**III** $[B_6] = 1.5\cdot10^{-4}$M	**IV** $[B_6] = 2.0\cdot10^{-4}$ M
microcosme ce conțin apă de lac din Dănceni					
0 h	18.4	18.5	18.3	18.4	18.5
2 h	18.5	36.0	37.6	48.8	60.4
24 h	14.4	33.6	36.8	47.2	56.0
48 h	15.2	30.4	32.8	44.8	53.6
72 h	16.8	32.8	35.2	45.6	56.0
microcosme ce conțin apă de lac din Ghidighici					
0 h	12.8	16.0	17.6	19.2	19.2
2 h	12.8	20.8	25.6	30.4	35.2
24 h	-	-	-	-	-
48 h	14.4	14.4	17.6	19.2	24.0
72 h	12.0	20.0	24.0	28.0	32.0

[date proprii]

Tabelul 4. Dinamica capacităţii de inhibiţie în micocosme, $\sum k_i\cdot[S_i]\cdot10^{-5}$, s^{-1}

Ore de la începerea experimentului	Referința – apă naturală	Microcosm			
		I $[B_6] = 0.8\cdot10^{-4}$ M	**II** $[B_6] = 1.0\cdot10^{-4}$ M	**III** $[B_6] = 1.5\cdot10^{-4}$M	**IV** $[B_6] = 2.0\cdot10^{-4}$ M
microcosme ce conțin apă de lac din Dănceni					
0 h	10.7	8.0	9.8	7.8	11.1
2 h	11.2	18.7	15.1	17.8	24.2
24 h	10.0	14.2	27.2	24,8	33.1

48 h	9.1	23.8	29.6	26,5	27.6
72 h	9.2	18.7	30.2	33.4	33.4
microcosme ce conțin apă de lac din Ghidighici					
0 h	4.6	5.0	3.3	3.6	5.4
2 h	3.2	8.7	12.8	15.4	18.6
24 h	-	-	-	-	-
48 h	5.8	11.8	15.8	17.6	21.5
72 h	6.8	9.2	12.6	15.4	20.2

[date proprii]

Imediat după accederea vitaminei B_6 valorile capacităţii de inhibiţie scot în evidență realizarea fenomenului de poluare, datele indicatorului fiind în creștere de circa 2 ori pentru apele din lacul Dănceni și de circa 3.5 ori pentru apele lacului Ghidighici. În următoarele zile ale experimentului, valorile indicatorului semnalează despre menținerea poluării practic la același nivel, ceea ce demonstrează că procesul de autopurificare radicalic este practic inhibat.

CONCLUZII

Așadar, cercetările demonstrează că la poluarea cu vitamina B_6, în concentrații de ordinul $\geq 0.5 \cdot 10^{-4}$ M, a sistemelor acavatice naturale a căror capacitate de autopurificare este compromisă, procesele de autopurificare nu reușesc să elimine poluarea provocată de aceste concentrații de vitamină, doar pot să o atenueze ușor.

Consumul formelor active ale oxigenului, a radicalilor $^{\bullet}OH$, particule importante ale procesului de autopurificare chimic al apelor naturale, scot în evidență și mai mult impactul negativ al poluării sistemelor acvatice cu vitamina B_6.

REFERINȚE

1. GLADCHI, V., BUNDUCHI, E., BLONSCHI, VL., ROMANCIUC, L. Chimia ecologică a apelor naturale și procese de autopurificare a sistemelor acvatice. Istoria și dezvoltarea la Universitatea de Stat din Moldova. În: *Chimie ecologică: istorie și realizări: Academicianul Gheorghe Duca, 70 ani de la naștere: Monografie*. Chișinău: CEP USM, 2022, pp. 37-85 ISBN 978-9975-159-05-0.
2. GLADCHI, V., BUNDUCHI, E., DUCA, Gh., ROMANCIUC, L. Chapter 2. Redox Processes in Natural Waters. *In: „Handbook of Research on Redox Processes Within Environmental and Technological Contexts”.* Red. Duca Gh., Vaseashta A. Ed.: IGI Global, SUA, 2023. DOI: 10.4018/979-8-3693-0512-6, ISBN13: 9798369305126, EISBN13: 9798369305140
3. VANDERSCHUREN, H., BOYCHEVA, S., Li, K.-T., SZYDLOWSKI, N., GRUISSEM, W., & FITZPATRICK, T. B. (2013). Strategies for vitamin B6

biofortification of plants: a dual role as a micronutrient and a stress protectant. In: *Frontiers in Plant Science,* 4, 2013, pp 1-7. doi:10.3389/fpls.2013.00143

4. Proiect Hotărâre de Guvern cu privire la aprobarea Planului de gestionare a districtului bazinului hidrografic Nistru, ciclul II (2024-2029), (număr unic 324/MM/2024). În: https://cancelaria.gov.md/sites/default/files/document/attachments/nu-324-mm-2024.pdf [accesat 03.07.2024]
5. DUCA, Gh. et al. *Chimia apelor naturale: lucrări practice*. Chișinău: CEP USM, 2007, 108 p.
6. РД 52.18.24.83-89. Методические указания. Методика определения кинетических показателей качества поверхностных (пресных) вод. М.: Гидрометеоиздат, 1990, 36 с.
7. HG Nr. 890 din 12.11.2013 pentru aprobarea Regulamentului cu privire la cerinţele de calitate a mediului pentru apele de suprafaţă. MO din 22.11.2013, Nr. 262-267, art. Nr.: 1006. În: https://www.legis.md/cautare/getResults?doc_id=48703&lang=ro [accesat 03.07.2024]

NOTĂ. Lucrarea a fost efectuată în cadrul proiectului 010603 „*Identificarea Procedeelor Tehnologice de Tratare, Formare a Calității și Cantității Apelor și Cercetări Avansate în Chimia Computațională și Ecologică”*, finanțat de ANCD.