

CZU: 556.5:547.367(478)

https://doi.org/10.59295/PRTEP2023_18

18. DINAMICA CONȚINUTULUI COMPUȘILOR TIOLICI ÎN APELE LOTICE ȘI LENTICE DIN REPUBLICA MOLDOVA

Vladislav BLONSCHI, Viorica GLADCHI

Universitatea de Stat din Moldova

Rezumat. În acest studiu sunt prezentate rezultatele monitoringului conținutului compușilor tiolici în apele fluviului Nistru, afluenților acestuia, râurile Răut și Ichel, lacurile Ghidighici și Dănceni. Este analizată influența lor asupra încărcăturii cu compuși tiolici în apele fluviului. Variația sezonieră a tiolilor, determinată în apele nistrene în amonte și aval de râul Răut, în apele râurilor Ichel și Răut, indică despre proveniența preponderent naturală a acestor compuși, iar lipsa dinamicii sezoniere a conținutului de tioli în apele Nistrului după vărsarea celor doi afluenți indică despre o capacitate scăzută de autopurificare a apelor și totodată o influență negativă a afluenților nistreni asupra fluviului ca mediu de viață pentru hidrobionți. A fost stabilit că compușii tiolici în cele două lacuri studiate sunt de proveniență naturală, respectiv sunt compuși firești ai apelor de suprafață.

Cuvinte-cheie: monitoring, compuși tiolici, ape lotice, ape lentice, afluenți, capacitate de autopurificare.

DYNAMICS OF THE THIOLIC COMPOUNDS CONTENTS IN LOTIC AND LENTIC WATERS IN THE REPUBLIC OF MOLDOVA

Summary. *This study presents the results of monitoring the content of thiol compounds in the waters of the Dniester River, its tributaries, the Raut and Ichel rivers, the Ghidighici and Danceni lakes. Their influence on the load of thiol compounds in the river waters is analyzed. The seasonal variation of thiols, determined in the Dniester waters upstream and downstream of the Răut river, in the waters of the Ichel and Raut rivers, indicates the predominantly natural origin of these compounds, and the lack of seasonal dynamics of thiol content in the Dniester waters after the discharge of the two tributaries indicates about a low water self-purification capacity and at the same time a negative influence of the Dniester tributaries on the river as a living environment for hydrobionts. It was established that the thiol compounds in the two studied lakes are of natural origin, respectively they are natural compounds of the surface waters.*

Keywords: *monitoring, thiol compounds, lotic waters, lentic waters, tributaries, self-purification capacity.*

1. INTRODUCERE

Rețeaua hidrografică a Republicii Moldova include două râuri mari, Nistru și Prut, cu lungimea peste 600 km, ambele fiind transfrontaliere. Economia țării este asigurată în proporție de 54% cu necesarul de apă din fluviul Nistru, ceea ce determină importanța conservării fluviului ca mediu de viață [1]. Protecția apelor de suprafață presupune monitorizarea stării ecologice nu doar a obiectului țintă, dar și a afluenților acestuia, care pot avea influență majoră asupra proceselor ecochimice din apele fluviului. Principalii afluenți ai fluviului Nistru, pe teritoriul țării, sunt râurile Răut și Ichel.

Pe teritoriul Republicii Moldova sunt situate 126 lacuri cu volumul mai mare de 1 mil. m³, dintre care doar 6 lacuri naturale [2, 3]. În prezent lacurile de acumulare construite pe cursurile râurilor mici sunt utilizate pentru irigare, piscicultură, recreere sau suplinirea necesității în apă tehnică. În zona centrală a țării, în apropiere de municipiul Chișinău, pe cursul a două râuri au fost construite două lacuri mari de acumulare. Lacul Ghidighici, cu volumul de 40 mil. m³, a fost construit pe cursul râului Bîc, un afluent al fluviului Nistru – principala arteră de apă a țării. Lacul Dănceni, cu volumul de 4 mil. m³, a fost construit pe cursul râului Ișnovăț, un afluent al râului Bîc.

Pe parcursul ultimilor 30 ani, pe teritoriul țării, nu a fost construit nici un lac de acumulare [2], ceea ce impune utilizarea rațională a acestor resurse și conservarea lor ca medii de viață. Bunăstarea ecologică a acestor lacuri presupune monitorizarea unui spectru amplu de metode de analiză, care ar permite aprecierea corectă a stării ecologice. Totodată, trebuie ținut cont de faptul că regimul acvatic este unul încetinit, respectiv procesele ce au loc cu viteze mari în sistemele lotice, în acest caz se vor desfășura mult mai lent. Valoarea biologică a apelor lacului la fel se apreciază prin determinarea conținutului de peroxid de hidrogen și evaluarea stării redox. Indirect, similar sistemelor lotice, starea redox a apelor lacurilor, poate fi apreciată prin determinarea conținutului unor reducători de natură peroxidazică, cum sunt compușii tiolici [4].

Pentru aprecierea stării ecologice a apelor naturale este necesară utilizarea unui spectru amplu de metode de cercetare, cum ar fi cele chimice, fizice, biochimice, ca urmare a compoziției chimice complexe ale acestora și mai mult din cauza caracterului dinamic al apelor. Totodată este necesar de ținut cont de tipul apelor naturale, lotice sau lentice. Astfel că, apele lotice se deosebesc de cele lentice printr-un șir de particularități [5]:

- schimbul energetic de substanțe dintre apă și solul sau rocile cu care vine în contact,
- interacțiunea apei cu atmosfera,
- legătura reciprocă dintre regimul acvatic și cel hidrochimic,
- dependența dintre regimul acvatic și condițiile climaterice.

Monitoringul compoziției chimice a apelor de suprafață nu oferă informația deplină despre bunăstarea ecologică a apelor, din acest motiv este necesar de determinat unii parametri specifici ce caracterizează procesele ce decurg în interiorul bazinului acvatic. Acești

parametri specifici permit aprecierea *capacității de autopurificare a apei*, și anume a fluxului de compuși oxidanți și reducători, care formează un echilibru dinamic, caracterizat prin *starea redox a apelor* [6]. Starea redox se determină prin conținutul de peroxid de hidrogen, care este forma activă a oxigenului dizolvat în apă și este responsabil de formarea stării biologice valoroase a apelor naturale de suprafață. Un alt parametru ce permite caracterizarea stării ecologice este conținutul de compuși tiolici – compuși de natură peroxidazică care, împreună cu echivalenții oxidativi formează starea redox a apei.

Astfel, scopul cercetării constă în studiul dinamicii conținutului compușilor tiolici în apele lotice și lentice care furnizează informații, la nivel calitativ, despre intensitatea proceselor biochimice, natura fluxului de compuși reducători ce pătrund în aceste ape și indirect despre starea redox.

2. REZULTATE ȘI DISCUȚII

Apele lotice

În perioada anilor 2020-2022 a fost determinat conținutul reducătorilor peroxidazici (compușii tiolici) în sistemele lotice, cu intensitatea de 4-5 ori pe an, în 5 prize de captare, selectate astfel încât să fie posibilă stabilirea impactului afluenților asupra fluviului Nistru (Tab. 1).

Tabelul 1

Mediile anuale ale conținutului compușilor tiolici în apele lotice monitorizate în perioada anilor 2020-2022

Priza de captare	$[R-SH] \cdot 10^6, M$							
	2020		2021		2022		Media	
	probe nefiltrate	probe filtrate	probe nefiltrate	probe filtrate	probe nefiltrate	probe filtrate	probe nefiltrate	probe filtrate
fluviul Nistru amonte de râul Răut	3,05	2,58	1,82	1,27	1,01	0,31	1,96	1,39
râul Răut	8,47	5,42	1,77	1,75	2,03	1,44	4,09	2,87
fluviul Nistru aval de râul Răut și amonte de râul Ichel	3,35	2,38	1,62	1,52	1,74	1,08	2,24	1,66
râul Ichel	7,56	7,32	3,46	1,79	2,11	1,39	4,38	3,50
fluviul Nistru aval de râul Ichel	4,26	1,73	1,37	1,19	1,68	1,63	2,44	1,52

Conținutul compușilor tiolici, a fost determinat cu ajutorul metodei Ellman modificate, în probele de apă nefiltrate și trecute prin filtrul cu diametrul 0,45 μm pentru înlăturarea

compușilor (acizi humici) ce provoacă interferențe în metoda utilizată [2, 4]. Concentrația tiolilor, în ambele probe s-a încadrat în limita ordinului 10^{-6} M în toate corpurile de apă, cele mai mari concentrații au fost determinate în apele râurilor Ichel și Răut (Tab. 1).

Filtrarea probelor de apă a determinat scăderea de circa 1,4 ori a concentrației grupelor -SH prin metoda utilizată, ceea ce indică despre prezența acizilor humici în apele râurilor.

Cele mai mari concentrații au fost determinate pe parcursul anului 2020, urmate de o scădere semnificativă, dar în limita aceluiași ordin, începând cu anul 2021, probabil urmare a diminuării activității social-economice provocate de pandemia COVID-19.

Pentru a stabili proveniența tiolilor în apele râurilor, rezultatele experimentale au fost interpretate sezonier, pornind de la faptul că intensitatea proceselor biologice este maximă vara și mai mică primăvara și toamna. Stabilirea acestei variații sezoniere firești denotă că tiolii sunt de proveniență naturală, adică produse ale proceselor metabolice ale hidrobionților.

Pe cursul fluviului Nistru a fost determinată variația sezonieră firească în primele două prize de captare, iar în a treia priză concentrația maximă este primăvara ($1,72 \cdot 10^{-6}$ M) și minimă vara – $1,08 \cdot 10^{-6}$ M (Fig. 1). Astfel, se poate concluziona despre faptul că intensitatea proceselor de autopurificare chimică a apelor nistrene scade pe cursul acestuia, după deversarea apelor afluenților lui.

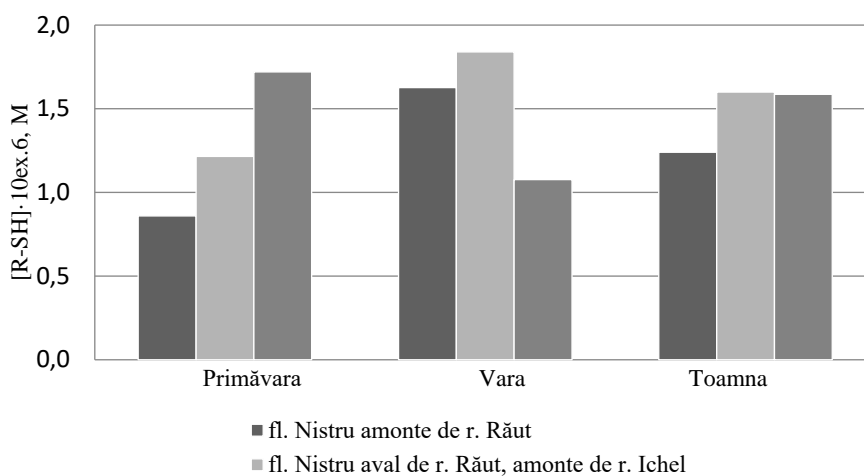


Fig. 1. Variația sezonieră multianuală a concentrației substanțelor tiolice în apele fluviului Nistru, pe parcursul anilor 2020-2022.

Variația sezonieră firească a conținutului compușilor tiolici a fost determinată și pentru apele râurilor Răut și Ichel (Fig. 2). Concentrațiile tiolilor în apele afluenților sunt mai ridicate, ceea ce duce la o “încărcare” a apelor nistrene cu compuși de natură reducătoare, care la rândul său conduce la micșorarea capacității de autopurificare a acestor ape.

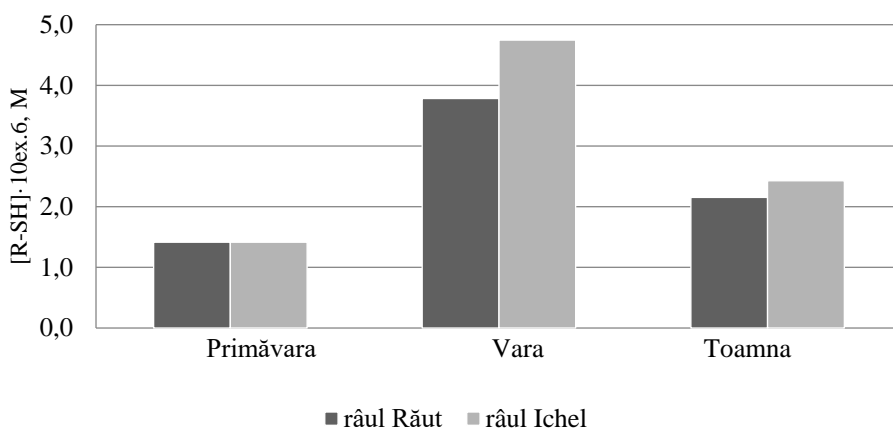


Fig.2. Variația sezonieră multianuală a concentrației substanțelor tiolice în apele râurilor Răut și Ichel, pe parcursul anilor 2020-2022.

Proveniența naturală a compușilor tiolici poate fi confirmată și prin prelucrarea statistică a rezultatelor experimentale a conținutului de tioli și a consumului biochimic de oxigen (CBO) și determinarea corelației liniare dintre acești parametri.

Datele sezoniere ale acestor parametri indică corelații liniare de la puternice la apropiate de perfecte. Dacă compușii tiolici sunt produșii proceselor metabolice, atunci corelația între concentrația acestora și consumul biochimic de oxigen va fi pozitivă și respectiv corelația negativă sau inversă, dacă tiolii au pătruns în compoziția apei din surse externe.

Pe cursul fluviului Nistru, în primele două prize de captare, corelațiile sunt pozitive și puternice, respectiv tiolii sunt produși ai metabolismului hidrobionților. În a treia priză de captare, corelația liniară este puternic negativă (Tab. 2). Ținând cont că în apele afluenților a fost stabilită variația sezonieră firească a compușilor tiolici, apele acestora nu pot fi sursa de poluare a fluviului cu tioli alohtoni [1].

Explicația unei corelații negative pentru apele nistrene în a treia priză de captare ar putea fi:

- tiolii se oxidează prin alte procese de autopurificare, decât cele biologice, urmare a încărcăturii organice din apele râului Ichel,
- tiolii sunt absorbiți de compuși cu masă moleculară mare nebiodegradabili, cum ar fi acizii humici (proces fizic de autopurificare) și eliberați (desorbție) în timp, ceea ce ar explica concentrațiile ridicate primăvara și toamna.

Așadar, dinamica conținutului compușilor tiolici în apele lotice monitorizate este una firească, iar tiolii sunt produși ai proceselor metabolice ale hidrobionților. Totuși, afluenții Nistrului au impact negativ asupra proceselor de autopurificare a apelor fluviului prin aportul suplimentar de compuși reducători care modifică intensitatea decurgerii acestora.

Corelațiile dintre concentrația compușilor tiolici și consumul biochimic de oxigen, monitorizați pe parcursul anilor 2020-2022

Priza de captare	Parametrul	Media multianuală			Coeficientul de corelație liniară Pearson, R	Tipul corelației
		Primăvara	Vara	Toamna		
fl. Nistru amonte de r. Răut	[R-SH]·10 ⁶ , M	0,86	1,63	1,24	0,81	puternică
	CBO ₅ , mgO ₂ /L	2,24	3,65	3,81		
r. Răut	[R-SH]·10 ⁶ , M	1,42	3,78	2,15	0,89	puternică
	CBO ₅ , mgO ₂ /L	3,60	5,02	4,63		
fl. Nistru aval de r. Răut, amonte de r. Ichel	[R-SH]·10 ⁶ , M	1,22	1,84	1,60	0,76	puternică
	CBO ₅ , mgO ₂ /L	2,64	4,38	2,54		
r. Ichel	[R-SH]·10 ⁶ , M	1,42	4,75	2,43	0,92	apropiată de perfectă
	CBO ₅ , mgO ₂ /L	6,96	8,23	6,81		
fl. Nistru aval de r. Ichel	[R-SH]·10 ⁶ , M	1,72	1,08	1,59	-0,87	puternică (inversă)
	CBO ₅ , mgO ₂ /L	2,16	2,95	2,69		

Apele lentice

În perioada anilor 2020-2022 concentrația tiolilor, în toate probele s-a încadrat în limita ordinului 10⁻⁶ M, cele mai mari concentrații au fost determinate în apele lacului Ghidighici (Tab. 3).

Filtrarea probelor de apă a determinat scăderea de circa 1,2 ori a concentrației grupelor -SH în compoziția apei din lacul Ghidighici și de 2 ori în cazul apei din lacul Dănceni, ceea ce indică despre prezența acizilor humici în compoziția acestor ape în cantități mai mari comparativ cu sistemele lotice.

Similar, rezultatelor obținute pentru apele râurilor, cele mai mari concentrații au fost determinate pe parcursul anului 2020, urmate de o scădere semnificativă începând cu anul 2021, probabil urmare a diminuării activității social-economice provocate de pandemia COVID-19.

Tabelul 3

Mediile anuale ale conținutului compușilor tiolici în apele lentic monitorizate în perioada anilor 2020-2022

Priza de captare	[R-SH]·10 ⁶ , M							
	2020		2021		2022		Media	
	probe nefiltrate	probe filtrate	probe nefiltrate	Probe filtrate	probe nefiltrate	probe filtrate	probe nefiltrate	probe filtrate
lacul Ghidighici	8,49	7,49	1,59	1,11	1,60	1,41	3,89	3,34
lacul Dănceni	10,51	4,95	2,15	0,91	1,77	1,31	4,81	2,39

Pentru a stabili proveniența tiolilor în apele lacurilor, rezultatele experimentale au fost interpretate sezonier, pornind de la faptul că intensitatea proceselor biologice este maximă vara și mai mică primăvara și toamna.

Ca consecință a diminuării conținutului compușilor tiolici după anul 2020, variația sezonieră este una bine delimitată (Fig. 3), comparativ cu rezultatele din anii precedenți [5], concentrațiile maxime fiind pe perioada de vară în apele ambelor lacuri.

Proveniența naturală a compușilor tiolici a fost confirmată și prin prelucrarea statistică a rezultatelor experimentale a conținutului de tioli și a consumului biochimic de oxigen (CBO) și determinarea corelației liniare dintre acești parametri.

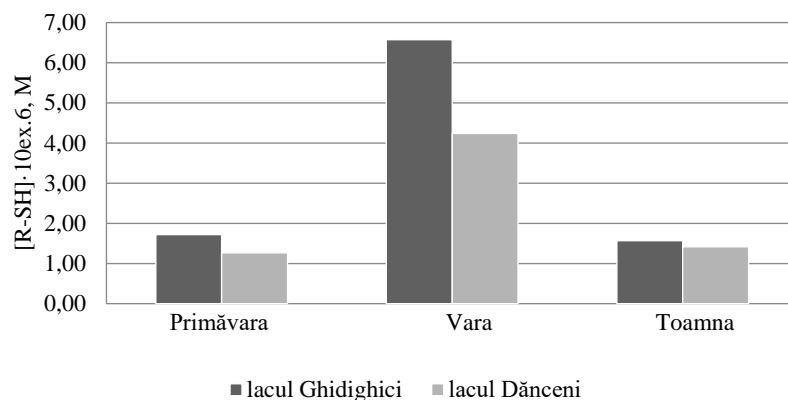


Fig. 3. Variația sezonieră multianuală a concentrației substanțelor tiolice în apele lacurilor Ghidighici și Dănceni, pe parcursul anilor 2020-2022

Datele sezoniere ale acestor parametri indică corelații liniare de la puternice, în cazul apelor lacului Dănceni, la apropiate de perfecte, în cazul apelor lacului Ghidighici (Tab. 4).

Tabelul 4

Corelațiile dintre concentrația compușilor tiolici și consumul biochimic de oxigen, monitorizați pe parcursul anilor 2020-2022

Priza de captare	Parametrul	Media multianuală			Coeficientul de corelație liniară Pearson, R	Tipul corelației
		Primăvara	Vara	Toamna		
lacul Ghidighici	[R-SH]·10 ⁶ , M	1,72	6,57	1,57	0,97	apropiată de perfectă
	CBO ₅ , mgO ₂ /L	5,36	7,37	5,83		
lacul Dănceni	[R-SH]·10 ⁶ , M	1,27	4,24	1,42	0,86	puternică
	CBO ₅ , mgO ₂ /L	3,84	7,97	6,09		

La evaluarea stării redox a apelor lacurilor trebuie ținut cont de valorile experimentale ale consumului biochimic de oxigen, care indică despre o cantitate sporită de compuși biodegradabili [7].

De aici reiese că compușii tiolici nu sunt determinanți în consumul echivalenților oxidativi, deoarece aceștia sunt transformați prin procese biologice.

CONCLUZII

1. În perioada anilor 2020-2022 a fost determinat conținutul compușilor tiolici în sistemele lotice și lentice monitorizate, care s-a încadrat în ordinul 10⁻⁶ M.
2. A fost stabilit că compușii tiolici în cele trei râuri și două lacuri studiate sunt de proveniență naturală, respectiv sunt compuși firești ai apelor de suprafață.
3. În baza corelațiilor statistice calculate a fost demonstrat că tiolii sunt oxidați pe cale biologică, totuși odată cu mărirea conținutului de compuși organici în compoziția apelor, intensitatea proceselor biologice scade semnificativ.
4. Afluenții Răut și Ichel au impact negativ asupra intensității proceselor de autopurificare a apelor fluviului Nistru.

NOTA DE APRECIERE

Această lucrare a fost realizată în cadrul proiectului național de cercetare Nr. **20.80009.5007.27** „Mecanisme fizico-chimice ale proceselor redox cu transfer de electroni implicate în sistemele vitale, tehnologice și de mediu”.

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

1. BLONSCHI, V.; GLADCHI, V.; DUCA, G.; BUNDUCHI, E., LIS, A. Influence of thiol compounds on redox state of natural waters in the Republic of Moldova. In: *Environmental and Technological Aspects of Redox Processes*. IGI Global 2023, 68-89. ISBN 9798369305140.
2. BLONSCHI, V.; GLADCHI, V.; DUCA, G. *Participarea substanțelor tiolice în procese de autopurificare chimică a apelor naturale: Monografie*. Chișinău: CEP USM, 2022, 138 p. ISBN 978-9975-159-45-6.
3. GLADCHI, V. *Transformări catalitice și starea redox a mediului ambiant: Monografie*. Chișinău: CEP USM, 2018, 212 p. ISBN 978-9975-71-996-4.
4. ELLMAN, G. Tissue sulfhydryl groups. *Arch. Biochem. Biophys.*, 1959, 82, 70-77. DOI:[10.1016/0003-9861\(59\)90090-6](https://doi.org/10.1016/0003-9861(59)90090-6).
5. BLONSCHI, V.; GLADCHI, V.; BUNDUCHI, E. *Monitoringul conținutului substanțelor tiolice în unele ape de suprafață*. In: *Chimie ecologică: istorie și realizări: Academicianul Gheorghe Duca, 70 ani de la naștere*, Chișinău: CEP USM, 2022, 141-159. ISBN 978-9975-159-05-0.
6. BLONSCHI, V.; GLADCHI, V. *Aprecierea stării redox a lacurilor Ghidighici și Dănceni prin prezența tiolilor în perioada anilor 2015-2021*. In: *Integrare prin cercetare și inovare: Științe ale naturii și exacte*, 10-11 noiembrie 2022, Chisinau, Republica Moldova: CEP USM, 2022, SNE, 194-196. ISBN 978-9975-62-469-5.
7. GLADCHI, V.; BLONSCHI, V. *Estimation of water quality in Ghidighici and Dănceni lakes in order to use them for irrigation*. In: *Ecological and environmental chemistry : - 2022*, Ed. 7, 3-4 martie 2022, Chișinău. Chisinau: CEP USM, Ediția 7, 2022, 1, 77-78. ISBN 978-9975-159-07-4.. 10.19261/eec.2022.v1.