EVALUAREA IMPACTULUI COMPUŞILOR TIOLICI ASUPRA STĂRII REDOX A APELOR FLUVIULUI NISTRU ÎN PERIOADA ANILOR 2015-2019

Vladislav BLONSCHI, Maxim CISTEACOV,
Viorica GLADCHI, Elena BUNDUCHI
CZU: [504.45.064:574.5] + 556.531.47(478) ***blonschivlad@mail.ru***

Nistru este cel mai mare râu al Ucrainei de Vest şi Republicii Modova. Împreună cu Dunărea şi Nipru, Nistru face parte din bazinul hidrografic al Mării Negre. Fluviul Nistru asigură 54% din necesităţile de apă ale economiei Republicii Modova, în acelaşi timp, fluviul reprezintă mediu de viaţă pentru hidrobionţi. Considerând multiplele utilităţi ale Nistrului, apare necesitatea de a monitoriza calitatea apelor acestuia [1].

Starea biologică valoroasă a oricărui ecosistem se datorează prezenţei echivalenţilor oxidativi, în special peroxidului de hidrogen (H_2O_2) [2]. Parametrul ecochimic care stabileşte dominanţa echivalenţilor oxidativi şi/sau reducători se numeşte *starea redox* [3]. În publicaţiile precedente am presupus că principalii echivalenţi reducători sunt compuşii tiolici (R-SH) [4]. Astfel, monitoringul concentraţiei R-SH, precum şi al altor parametri ecochimici pot furniza informaţie amplă despre dinamica stării redox a apelor nistrene.

Au fost prelevate probe din trei puncte de captare pe cursul fluviului Nistru, pentru a urmări dinamica tiolilor şi, totodată, pentru a stabili influenţa celor doi afluenţi, Răut şi Ichel asupra compoziţiei chimice ale apelor fluviului: în aval de barajul din Dubăsari şi în amonte de râul Răut; în amonte de or. Criuleni, în aval de râul Răut şi în amonte de râul Ichel; or. Vadul lui Vodă, în aval de râul Ichel.

În perioada monitorizării, în apele nistrene, concentraţia tiolilor a variat într-un interval îngust, în limita ordinului 10^{-6}M (Tab. 1).

Tabelul 1

Mediile multianuale ale concentraţiei substanţelor tiolice
din apele fluviului Nistru, în perioada anilor 2015-2019

Punct de captare	**[R-SH]·10⁶, M**					**Media·10⁶, M**
	2015	**2016**	**2017**	**2018**	**2019**	
fl. Nistru, (în aval, barajul Dubăsari)	7,78	2,54	4,50	3,26	5,15	4,646
fl. Nistru, (în amonte, or. Criuleni)	5,50	3,34	5,88	4,65	3,09	4,492
fl. Nistru, (or. Vadul lui Vodă)	5,88	2,13	5,19	4,32	6,15	5,353

Comparând concentraţiile medii anuale ale tiolilor pe cursul fluviului, se atestă iniţial o uşoară diminuare a conţinutului acestora, după deversarea în Nistru a râului Răut, iar apoi o uşoară creştere a conţinutului de tioli, după deversarea celui de-al doilea afluent, râul Ichel.

Activitatea biologică a hidrobionţilor este influenţată direct de factorii de mediu, în special de temperatură. Prin urmare, activitatea biologică maximă este înregistrată vara, când temperatura sistemelor acvatice atinge valori optimale, adecvate valorii biologice de creştere şi dezvoltare ale hidrobionţilor. Aşadar, în lipsa factorului antropic, caracteristic apelor naturale de suprafaţă, este dinamica sezonieră a compuşilor tiolici. În toate trei puncte de captare a fost depistată variaţie sezonieră firească a compuşilor tiolici (Tab. 2).

Pentru evaluarea impactului substanţelor tiolice asupra stării redox a apelor fluviului Nistru, au fost analizate corelaţiile dintre concentraţia compuşilor tiolici şi parametrii ecochimici: potenţialul de oxidoreducere (Eh), parametrul rH, conţinutul de H_2O_2 şi concentraţia staţionară a radicalilor $O\dot{H}$.

Pe perioada monitorizării, în toate trei prize de captare, pe cursul fluviului Nistru s-a înregistrat o corelaţie liniară negativă (invers proporţională) între conţinutul compuşilor tiolici şi parametrii Eh şi rH (Tab. 2).

Tabelul 2

Corelaţiile dintre concentraţia compuşilor tiolici şi parametrii ecochimici (Eh, rH, $[H_2O_2]$, $[O\dot{H}]$),monitorizaţi pe parcursul anilor 2015-2019, pe cursul fl. Nistru

Priza de captare	**Parametrul monitorizat**	**Media multianuală**			**Coef. de corelaţie liniară Pearson, R**	**Tipul corelaţiei**
		Primăvara	**Vara**	**Toamna**		
fl. Nistru, în aval barajul Dubăsari	$[R\text{-}SH]\cdot10^6$, M	3,330	8,206	3,938	-	-
	Eh, V	0,28920	0,25518	0,29908	**- 0,95**	**foarte puternică**
	rH	27,096	25,330	27,300	**-0,98**	**foarte puternică**
	$[H_2O_2]\cdot10^7$, M	1,647	1,500	2,508	**0,52**	**moderată**
	$[O\dot{H}]\cdot10^{17}$, M	7,705	7,158	4,755	**0,23**	**foarte slabă**
fl. Nistru, în amonte, or. Criuleni	$[R\text{-}SH]\cdot10^6$, M	4,150	6,544	2,672	**-**	
	Eh, V	0,29023	0,30435	0,32770	**-0,50**	**slab moderată**
	rH	26,836	27,745	28,428	**-0,30**	**foarte slabă**
	$[H_2O_2]\cdot10^7$, M	1,522	1,718	2,260	**-0,61**	**moderată**

	[O$\dot{H}$]·10^{17}, M	88,892	5,180	6,802	**-0,15**	**foarte slabă**
fl. Nistru, or. Vadul lui Vodă	[R-SH]·10^{6}, M	3,872	7,410	3,922	-	
	Eh, V	0,29076	0,29168	0,31846	**-0,46**	**slab-moderată**
	rH	26,992	26,440	27,864	**-0,79**	**puternică**
	[H_2O_2]·10^{7}, M	1,444	1,836	2,120	**0,10**	**foarte slabă**
	[O$\dot{H}$]·10^{17}, M	4,436	4,715	12,471	**-0,46**	**slab-moderată**

Tipul corelaţiei (negativă) indică asupra faptului că variaţia compuşilor tiolici influenţează direct potenţialul redox al apelor naturale, aceştia fiind agenţi reducători puternici, însă graţie variaţiei mici a concentraţiei tiolilor, aceştia nu provoacă efecte negative pronunţate.

În cazul corelării tiolilor cu concentraţia H_2O_2 şi conţinutul radicalilor O$\dot{H}$ s-au atestat corelaţii moderate (priza 1) şi foarte slabe (prizele 2 şi 3). În primul punct de prelevare, corelaţiile sunt pozitive, ceea ce indică şi asupra prezenţei altor compuşi de natură reducătoare, care nemijlocit consumă echivalenţii oxidativi. În a doua priză de captare corelaţiile sunt negative, fapt ce indică asupra oxidării tiolilor preponderent cu H_2O_2 prin mecanisme ion-moleculare, probabil cu participarea ionilor metalelor de tranziţie (Cu(II), Fe(III)). În a 3-a priză de captare, domină procesele de oxidare radicalică a tiolilor.

În perioada monitorizării, în apele Nistrului, conţinutul de compuşi tiolici a variat în limita unui ordin (10^{-6}M), mediile multianuale, în trei prize de captare pe cursul fluviului, fiind $4{,}646\cdot10^{-6}$M; $4{,}492\cdot10^{-6}$M şi $5{,}353\cdot10^{-6}$M. În toate trei prize de captare s-a atestat dinamica sezonieră a compuşilor tiolici, atestându-se concentraţii maxime pe timp de vară, perioadă caracterizată de activitate biologică înaltă a hidrobionţilor. Au fost analizate corelaţiile liniare dintre conţinutul compuşilor tiolici şi potenţialul de oxidoreducere (Eh), parametrul rH, concentraţia de H_2O_2 şi concentraţia staţionară a radicalilor O$\dot{H}$, pentru evaluarea impactului tiolilor asupra stării redox a apelor nistrene.

Un astfel de comportament dinamic al corelaţiei liniare indică asupra participării substanţelor tiolice în procesele de autopurificare radicalică, precum şi în cele redox-catalitice şi totodată indică asupra intensităţii desfăşurării proceselor chimice comparativ cu cele biologice, ţinând cont de faptul că s-a depistat natura autohtonă a tiolilor în apele cercetate.

Referinţe:

1. *Трансграничное диагностическое исследование бассейна р. Днестр*. Проект ОБСЕ/ЕЭК ООН: Трансграничное сотрудничество и устойчивое управление бассейном реки Днестр. 2005. [Accesat 23.08.2021] Disponibil: https://www.osce.org/ru/ukraine/104060

2. DUCA, Gh., TRAVIN, S. Reaction's mechanisms and applications of hydrogen peroxide. In: *American Journal of Physical Chemistry*. 2020, vol. 9, no. 2, pp. 36-44. DOI: 10.11648/j.ajpc.20200902.13.
3. GLADCHI, V. *Transformări catalitice şi starea redox a mediului ambiant*. Chişinău: CEP USM, 2018. 212 p. ISBN 978-9975-71-996-4.
4. DUCA, Gh., BLONSCHI, V., GLADCHI, V., TRAVIN, S. Dynamics of Different Sulfur Forms in Natural Waters and Their Influence on the Redox State. In: *American Journal of Physical Chemistry*. 2020, vol. 9, no. 3, pp. 52-61. DOI: 10.11648/j.ajpc.20200903.12.

Rezultatele prezentate sunt obţinute în cadrul ***nr. Proiectului 20.80009.5007.27.***