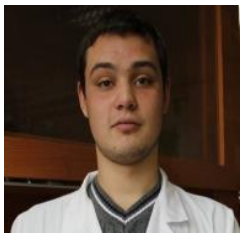
MONITORINGUL CONȚINUTULUI SUBSTANȚELOR TIOLICE ÎN UNELE APE DE SUPRAFAȚĂ

Vladislav BLONSCHI
Viorica GLADCHI
Elena BUNDUCHI
Universitatea de Stat din Moldova

Date despre autori:



Vladislav BLONSCHI, asistent universitar, Departament Chimie industrială și ecologică, Universitatea de Stat din Moldova. A susținut teza de doctor în științe chimice, specialitatea Chimia ecologică a apei (2021). Este membrul în 2 proiecte științifice naționale în domeniul chimiei ecologice a apelor, a publicat peste 20 lucrări științifice în domeniu; titular al disciplinei Tehnologii și echipamente de epurare a mediului ambiant; responsabil de activitatea Cercului științific Tehnologie chimică și Protecția mediului din cadrul Departamentului Chimie industrială și ecologică. Domenii de interese: chimia ecologică a apelor, procese fotochimice din mediul ambiant, procese de autopurificare a mediului ambiant, circuitul elementelor în natură, în special, a sulfului. Deținător a burselor: Bursa Federației Mondiale a Savanților (2020); Bursa nominală a Guvernului RM ”A. Ablov” (2019-2020).
e-mail: ***blonschivlad@mail.ru***
ORCID**: 0000-0001-8628-6756**



Viorica GLADCHI, doctor în științe chimice, conferențiar universitar, decanul facultății de Chimie și tehnologie chimică a Universității de Stat din Moldova. Specialist în domeniul chimiei ecologice și protecției mediului ambiant, titular la 10 discipline universitare, autor a peste 100 lucrări ştiinţifice, a 3 monografii, 6 lucrări metodico-didactice pentru studenți. A participat la realizarea peste 10 proiecte științifice internaționale și naționale. Sfera intereselor științifice: studiul proceselor de autoepurare chimică a apelor naturale; transformările redox catalitice şi fotochimice a poluanţilor în apele naturale; dinamica stării redox a apelor; calitatea apelor de suprafaţă şi a celor subterane; informarea şi instruirea ecologică.
e-mail: ***viorica.gladchi@gmail.com***
ORCID: **0000-0002-5847-4466**



Elena BUNDUCHI, doctor în ştiinţe chimice (2010), conferenţiar universitar (2014), şef al Departamentului Chimie industrială şi ecologică (2016-prezent) a Facultăţii de Chimie şi Tehnologie chimică, Universitatea de Stat din Moldova. Preocupările în cercetare şi publicaţiile ştiinţifice se referă la procesele chimice de autopurificare a apelor naturale asigurate de formele active ale oxigenului (H_2O_2, radicalii OH) şi rolul acestor forme în stabilirea calităţii apelor naturale, ca mediu de viaţă pentru hidrobionţi.
e-mail: ***egbunduchi@gmail.com***
ORCID: **0000-0003-2275-9918**

Economia Republicii Moldova este asigurată cu necesarul de apă în principal din două surse, apele curgătoare de suprafață și cele subterane. Circa 54% din necesitățile de apă a economiei țării sunt asigurate din fluviul Nistru. Rețeaua hidrografică a Moldovei este constituită din 3 bazine hidrografice, cel mai mare fiind cel al fluviului Nistru [1]. De aici survine importanța monitorizării calității acestor ape, inclusiv ca mediu de viață pentru organismele acvatice (hidrobionți).

Starea biologică valoroasă a ecosistemelor acvatice este asigurată de dominanța echivalenților oxidativi, în special a peroxidului de hidrogen, care este o formă activă a oxigenului dizolvat [2]. Pentru caracterizarea acestui echilibru dinamic dintre echivalenții oxidativi și cei reducători se utilizează un parametru cinetic specific, numit *starea redox a apelor*. Altfel spus, starea ecologică satisfăcătoare a corpurilor de apă poate fi corect evaluată prin utilizarea unor parametri specifici, în special cinetici.

Starea redox a apelor se apreciază prin determinarea conținutului în ele a peroxidului de hidrogen [3]. Dacă în cazul echivalenților oxidativi a fost demonstrat că principala formă activă a oxigenului dizolvat este peroxidul de hidrogen, atunci în cazul echivalenților reducători la fel trebuie să existe un compus/ o clasă de compuși ce ar duce la formarea echilibrului dinamic dintre aceste 2 forme. Din diversitatea mare a reducătorilor din compoziția apelor naturale, cel mai probabil că principalii compuși reducători sunt tiolii (R-SH) [4].

Astfel, prezenta cercetare este consacrată monitoringului conținutului de compuși tiolici în unele obiecte acvatice din bazinul hidrografic al fluviului Nistru în vederea aprecierii stării redox și a stabilirii unor corelații statistice între parametrii ecochimici determinați.

Ținând cont că procesele de autopurificare chimică a apelor naturale decurg cu intensități diferite în sisteme *lotice* (râuri), reprezentate de apele curgătoare și cele *lentice* (lacuri, formate în urma umplerii cu apă a depresiunilor naturale din scoarța terestră), au fost selectate 5 obiecte acvatice: 3 râuri (Nistru, Răut, Ichel) și 2 lacuri de acumulare (Ghidighici, Dănceni).

Râurile se deosebesc de lacuri printr-o serie de particularități, dintre care: schimbul energic de substanțe dintre apă și solul sau rocile cu care vine în contact; dependența strânsă dintre regimul acvatic și condițiile climaterice și fizico-geografice; legătura reciprocă dintre regimul acvatic și cel hidrochimic; interacțiunea apei cu atmosfera [5].

În perioada anilor 2015-2019 a fost monitorizat conținutul compușilor tiolici, a peroxidului de hidrogen, potențialul de oxido-reducere (Eh), pH-ul și temperatura. Probele au fost prelevate sezonier, cu o intensitate de 5-7 ori pe an, din 7 prize de captare, conform metodologiilor în vigoare (Fig. 1) [6].

Conținutul de compuși tiolici a fost cuantificat utilizând metoda Ellman [7]. Principiul metodei se bazează pe interacțiunea acidului 5,5'-ditiobis-(2-nitrobenzoic) (DTNB) cu grupa -SH din structura tiolilor, la pH 8, cu formarea acidului 2-nitro-

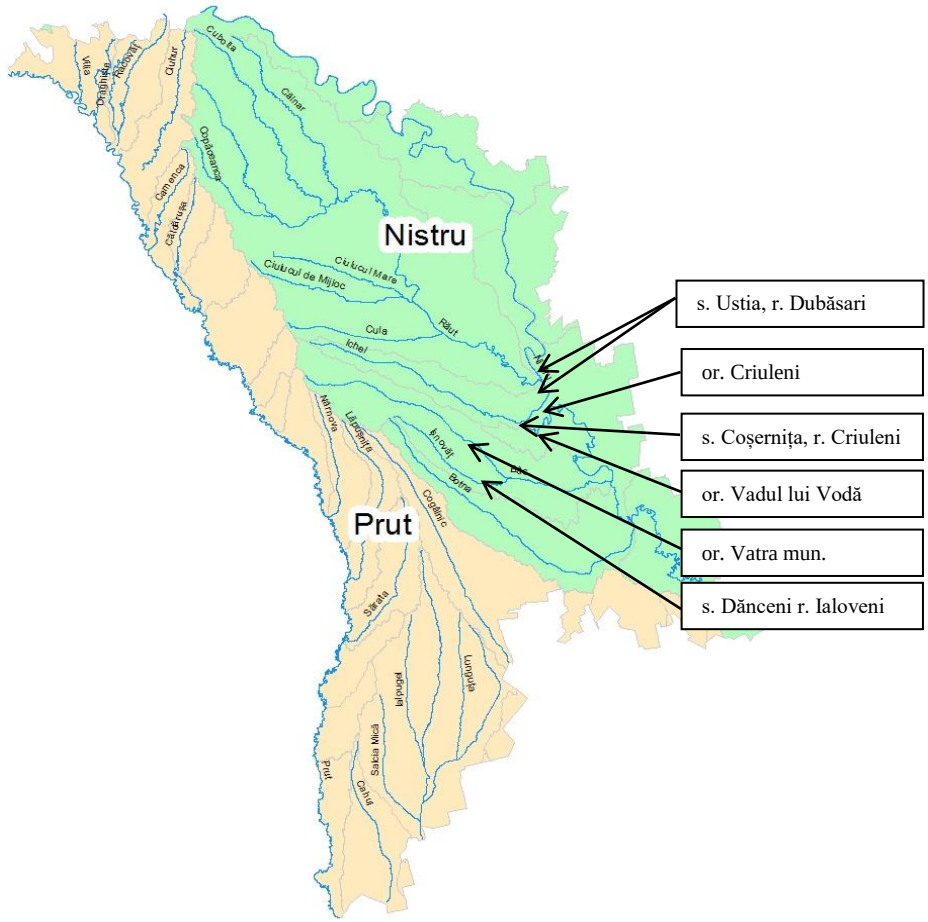
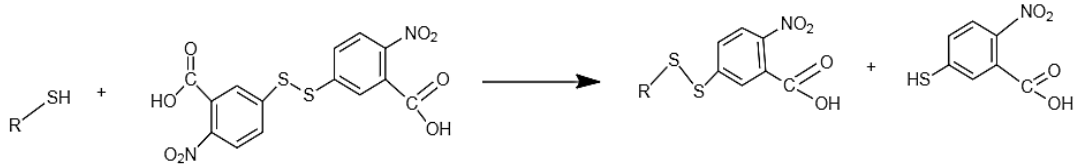


Fig. 1. Prizele de captare a probelor de apă

5-tiobenzoic (TNB), care ulterior, la valoarea pH 8 disociază, cu formarea anionului TNB^{2-}, care are maximul de absorbție la lungimea de undă λ=412 nm:



Conținutul de peroxid de hidrogen a fost determinat cu reactivul *verde de malahit* conform [6]. Potențialul de oxido-reducere (Eh) și pH-ul au fost determinați potențiometric, iar parametrul rH, prin calcule matematice.

Rezultatele cercetărilor au arătat că concentrațiile compușilor tiolici au variat, în toate prizele de captare, în limitele 10^{-5}-10^{-6} M. Cele mai mari concentrații au fost determinate în afluenții fluviului Nistru, râurile Răut și Ichel (Fig. 2- 3).

Din motiv că, în mod natural, în compoziția apelor de suprafață se regăsesc și acizi humici (AH), substanțe macromoleculare, ce conțin grupe cromofore, pentru a înlătura interferența acestora la determinarea optică a grupelor -SH libere prin metoda

derivativă Ellman probele de apă au fost trecute prin filtru, cu dimensiunea porilor 0,45µm [8, 9].

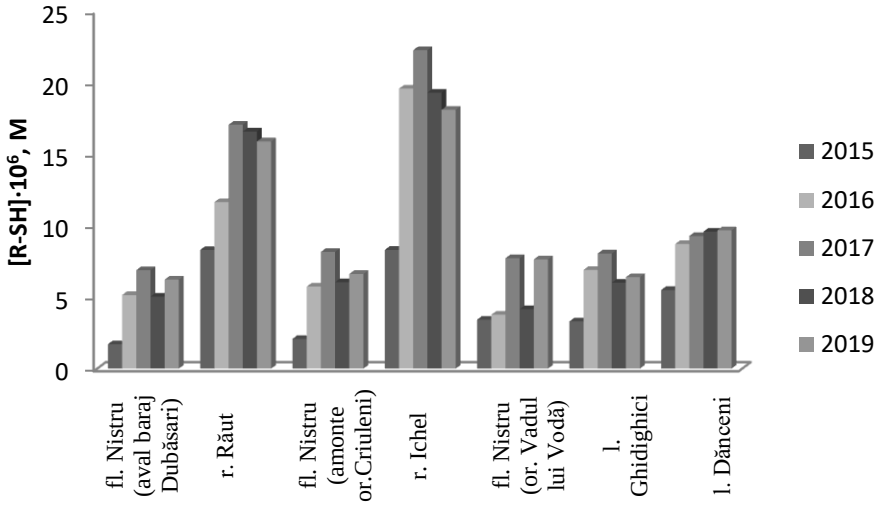


Fig. 2. Dinamica conținutului de compuși tiolici determinați în probele nefiltrate, în bazinele acvatice cercetate, pe parcursul anilor 2015-2019

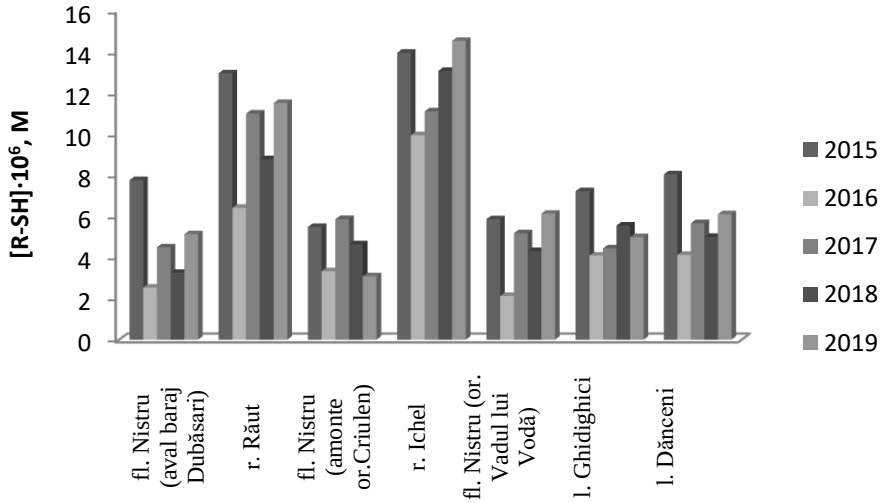


Fig. 3. Dinamica conținutului de compuși tiolici determinați în probele filtrate, în bazinele acvatice cercetate, pe parcursul anilor 2015-2019

Rezultatele obținute au indicat la prezența substanțelor humice în apele naturale (Fig. 2), deoarece după filtrarea probelor, conținutul grupelor -SH a scăzut în mediu, în limita aceluiași ordin (10^{-6} M), cu 23,5% (Fig. 3).

Conținutul compușilor tiolici în sisteme lotice

Pentru a urmări dinamica tiolilor și, totodată, pentru a stabili impactul celor doi afluenți, Răut și Ichel, asupra compoziției chimice ale apelor fluviului, pe cursul fluviului Nistru au fost prelevate probe din 3 puncte de captare:

1) aval barajul de la Dubăsari și amonte de râul Răut;
2) amonte or. Criuleni, aval de râul Răut și amonte de râul Ichel;
3) or. Vadul lui Vodă, aval râul Ichel.

În perioada monitorizării, în apele nistrene, concentrația tiolilor a variat într-un interval îngust, în limita ordinului 10^{-6} M (Tab.1), cu excepția anului 2015, pe perioada de vară, când a fost înregistrat un conținut de substanțe tiolice de ordinul 10^{-5} M (Fig. 4-5).

Tabelul 1

Mediile multianuale ale concentrației substanțelor 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, (aval baraj Dubăsari)	7,78	2,54	4,50	3,26	5,15	4,65
fl. Nistru, (amonte or. Criuleni)	5,50	3,34	5,88	4,65	3,09	4,49
fl. Nistru, (or. Vadul lui Vodă)	5,88	2,13	5,19	4,32	6,15	5,35

Comparând concentrațiile medii anuale ale tiolilor pe cursul fluviului, se atestă inițial o ușoară diminuare a conținutului acestora după deversarea în Nistru a apelor râului Răut, iar, apoi, o ușoară creștere a conținutului de tioli, după deversarea celui de-al doilea afluent, râul Ichel.

Activitatea biologică a hidrobionților este influențată 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 creștere și dezvoltare ale hidrobionților. Așadar, în lipsa factorului antropic, caracteristic apelor naturale de suprafață este dinamica sezonieră a compușilor tiolici.

În primul punct de captare (aval baraj de la Dubăsari) s-a depistat, în perioada anilor 2015-2017, o variație sezonieră firească înregistrându-se concentrații maxime ale tiolilor vara. În ultimii doi ani de monitoring, concentrații maxime au fost înregistrate primăvara, probabil condițiile meteorologice, a influențat creșterea conținutul tiolilor mai pronunțată a temperaturilor în această perioadă (Fig. 4).

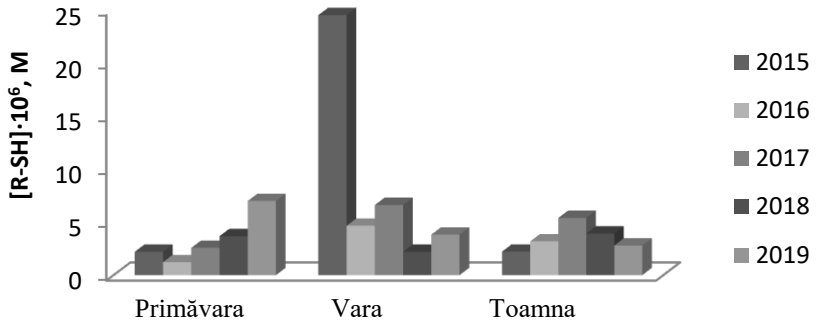


Fig. 4. Variația sezonieră multianuală a concentrației substanțelor tiolice în punctul de prelevare fl. Nistru (aval baraj Dubăsari) pe parcursul anilor 2015-2019

Astfel, pe parcursul anilor 2018-2019, se atestă o concentrație maximă a tiolilor pe timp de primăvară, grație creșterii temperaturii mediului ambiant, care determină intensificarea proceselor biochimice, în special a celor metabolice, ale hidrobionților (Fig. 4). Însă, pe timp de vară, această legitate nu se respectă, astfel că valorile conținutului de compuși tiolici determinați sunt mai mici, în pofida faptului că temperatura apelor naturale avea valori mai ridicate. Lipsa dependenței directe între concentrația tiolilor și valorile temperaturii apei se datorează condițiilor meteorologice pe timp de vară, când au predominat precipitațiile atmosferice. Ploile reprezintă surse externe importante de oxidanți în apele naturale, precum peroxidul de hidrogen (H_2O_2) și radicalii liberi (RL) [10, 11].

În a doua priză de captare de pe cursul Nistrului (amonte or. Criuleni) s-a depistat variația sezonieră a tiolilor în toată perioada de monitoring (Fig. 5), cu excepția anilor 2016 și 2019, posibil din cauza influenței apelor râului Răut (anul 2016), care au perturbat intensitatea proceselor de autopurificare ale apelor fluviului Nistru (Fig. 3), iar în anul 2019, din cauza precipitațiilor atmosferice.

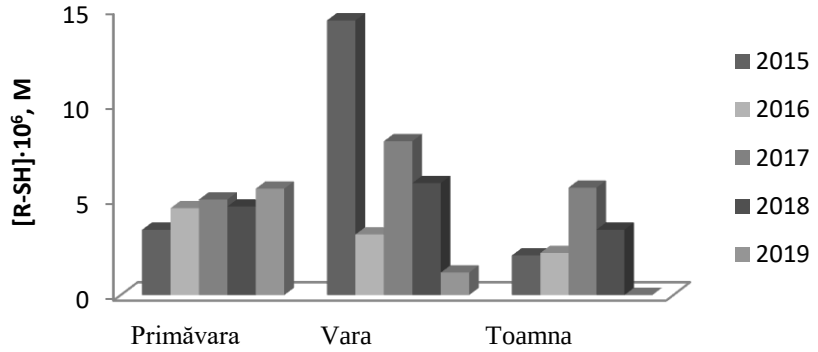


Fig. 5. Variația sezonieră multianuală a concentrației substanțelor tiolice în punctul de prelevare fl. Nistru (amonte or. Criuleni) pe parcursul anilor 2015-2019

Pe cursul fluviului, în al treilea punct de captare (or. Vadul lui Vodă), pe parcursul a toți 5 ani de monitoring s-a atestat dinamica sezonieră a conținutului de tioli (Fig. 6).

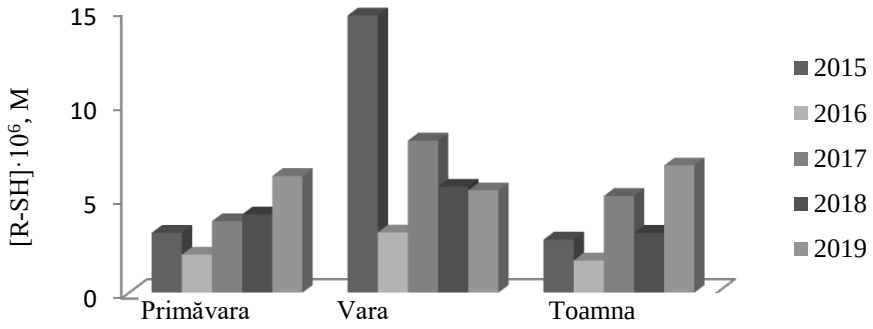


Fig. 6. Variația sezonieră multianuală a concentrației substanțelor tiolice în punctul de prelevare fl. Nistru (or. Vadul lui Vodă) pe parcursul anilor 2015-2019

Pe parcursul anului 2019 s-a depistat concentrația maximă a tiolilor toamna. Această creștere considerabilă s-ar putea datorat deversării apelor râului Ichel în Nistru, deoarece, în amonte de gura de vărsare a râului Ichel, conținutul de tioli în apele Nistrului este egal cu 0 (Fig. 5).

Așadar, pe cursul fluviului Nistru, în baza variațiilor sezoniere depistate, se poate concluziona despre o proveniență naturală a tiolilor în apele acestuia. Variația într-un interval mic a concentrației (10^{-5}-10^{-6} M), indică indirect la starea redox a apelor Nistrului, respectiv la prezența echivalenților oxidativi, îndeosebi a peroxidului de hidrogen, deoarece substanțele tiolice sunt echivalenți reducători de tip peroxidazic.

Pentru evaluarea impactului substanțelor tiolice asupra stării redox a apelor naturale ale fluviului Nistru, au fost analizate corelațiile dintre concentrația compușilor tiolici și parametrii ecochimici: potențialul de oxido-reducere (Eh), parametrul rH, conținutul de H_2O_2 și concentrația staționară a radicalilor $O\dot{H}$.

Au fost constatate dependențe inverse pronunțate între conținutul de tioli, potențialul de oxido-reducere (Eh) și parametrul rH, în priza de captare aval baraj din Dubăsari (Fig. 7). Aceste dependențe confirmă influența tiolilor asupra stării redox a apelor naturale.

Dependența depistată se atenuează pe cursul fluviului, astfel că în următoarele 2 prize de captare, se observă o creștere a mediei parametrilor Eh și rH pe parcursul anului, probabil din cauza că în fluviul Nistru se revarsă cei doi afluenți, Răut și Ichel, care alimentează apele nistrene cu cantități suplimentare de echivalenți atât oxidativi, cât și reducători.

De asemenea, a fost calculat *coeficientul de corelație liniară Pearson* (r) și stabilit tipul corelației pentru dependențele dintre concentrația compușilor tiolici și parametrii ecochimici sus menționați (Tab. 2).

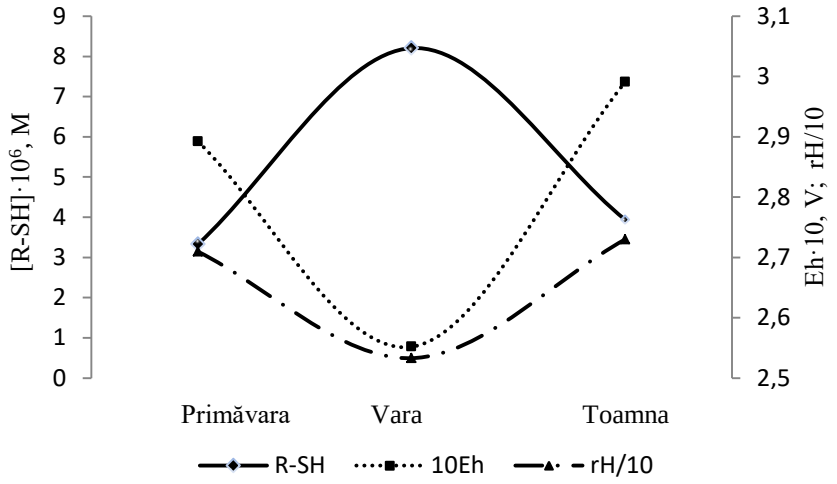


Fig. 7. Variația sezonieră multianuală a compușilor tiolici, potențialului de oxido-reducere (Eh) și a parametrului rH în punctul de prelevare fl. Nistru (aval baraj Dubăsari) pe parcursul anilor 2015-2019

Pe perioada monitorizării, în toate cele 3 prize de captare, pe cursul fluviului Nistru s-a înregistrat o corelație liniară negativă (invers proporțională) între conținutul compușilor tiolici și parametrii Eh și rH (Tab. 2). La valorile pH-ului apelor fl. Nistru (cca 8,0-8,5), gruparea tiolică (-SH) disociază cu eliberarea protonului, influențând direct valorile parametrilor redox (Eh, rH).

Tabelul 2

Corelațiile dintre concentrația compușilor tiolici și parametrii ecochimici (Eh, rH, $[H_2O_2]$, $[\dot{O}H]$), monitorizați pe parcursul anilor 2015-2019, pe cursul fl. Nistru

Priza de captare	*Parametrul monitorizat*	*Media multianuală*			*Coef. de corelație liniară Pearson, r*	*Tipul corelației*
		Primăvara	*Vara*	*Toamna*		
fl. Nistru, aval baraj Dubăsari	$[R\text{-}SH]\cdot10^6$,M	3,33	8,21	3,94	-	-
	Eh, mV	289,20	255,18	299,08	- 0,95	*foarte puternică*
	rH	27,10	25,33	27,30	-0,98	*foarte puternică*
	$[H_2O_2]\cdot10^7$, M	1,65	1,50	2,51	0,52	*moderată*
	$[\dot{O}H]\cdot10^{17}$, M	7,71	7,16	4,76	0,23	*foarte slabă*
fl. Nistru, amonte or. Criuleni	$[R\text{-}SH]\cdot10^6$,M	4,15	6,54	2,67	-	-
	Eh, mV	290,23	304,35	327,70	-0,50	*slab moderată*
	rH	26,84	27,75	28,43	-0,30	*foarte slabă*
	$[H_2O_2]\cdot10^7$, M	1,52	1,72	2,26	-0,61	*moderată*
	$[\dot{O}H]\cdot10^{17}$, M	88,89	5,18	6,80	-0,15	*foarte slabă*
fl. Nistru,	$[R\text{-}SH]\cdot10^6$,M	3,87	7,41	3,92	-	-
	Eh, mV	290,76	291,68	318,46	-0,46	*slab-moderată*

or. Vadul lui Vodă	rH	26,99	26,44	27,86	-0,79	*puternică*
	$[H_2O_2]\cdot10^7$, M	1,44	1,84	2,12	0,10	*foarte slabă*
	$[O\dot{H}]\cdot10^{17}$, M	4,44	4,72	12,47	-0,46	*slab-moderată*

Deci, tipul corelației negativă indică asupra faptului că variația conținutului compușilor tiolici influențează direct potențialul redox al apelor naturale, aceștia fiind agenți reducători puternici, însă grație variației mici a concentrației tiolilor, ei nu provoacă efecte negative pronunțate.

Evaluarea asocierii tiolilor cu concentrația H_2O_2și conținutul radicalilor $O\dot{H}$ s-a relevat corelații moderate (priza 1) și foarte slabe (prizele 2 și 3). În primul punct de prelevare corelațiile sunt pozitive, ceea ce sugerează despre prezența altor compuși de natură reducătoare, cum ar fi tocoferolii, vitaminele A, D, K, carotenoidele, care nemijlocit consumă echivalenții oxidativi. În a doua priză de captare corelațiile sunt negative, fapt ce indică asupra oxidării tiolilor preponderent cu H_2O_2 prin mecanisme ion-moleculare, probabil cu participarea ionilor metalelor de tranziție (Cu, Fe). În a 3-a priză de captare, domină procesele de oxidare radicalică a tiolilor.

Un astfel de comportament al corelației liniare sugerează despre participarea substanțelor tiolice în procesele de autopurificare radicalică, precum și în cele redox-catalitice și totodată indică despre intensitatea desfășurării proceselor chimice comparativ cu cele biologice, ținând cont de faptul că s-a depistat natura autohtonă a tiolilor în apele cercetate.

Lipsa corelației ar indica la dominanța proceselor biologice de autopurificare, când majoritatea concentrației tiolilor este consumată în procesele metabolice ale hidrobionților (aval baraj din Dubăsari) [12]. Pe cursul fluviului, în celelalte 2 puncte de prelevare, se observă amplificarea proceselor chimice. Inițial, tiolii se oxidează predominant prin mecanisme ion-moleculare (amonte or. Criuleni), iar apoi prin mecanisme radicalice (or. Vadul lui Vodă), probabil din cauza amestecării volumelor de apă ale Nistrului cu afluenții lui, care modifică intensitatea desfășurării proceselor biologice de autopurificare.

Conținutul compușilor tiolici în râul Răut

În perioada monitorizării conținutului substanțelor tiolice în apele râului Răut, principalul afluent al fluviului Nistru pe teritoriul Republicii Moldova, s-au depistat concentrații cuprinse în limitele ordinelor 10^{-5}-10^{-6}M, iar media anuală constituie $10{,}15\cdot10^{-6}$M (Tab. 3).

Tabelul 3

Mediile multianuale ale concentrației substanțelor tiolice din apele râurilor Răut și Ichel,în perioada anilor 2015-2019

Punct de captare	[R-SH]·10⁶, M					Media·10⁶, M
	2015	2016	2017	2018	2019	
r. Răut	12,97	6,43	11,01	8,80	11,52	10,15
r. Ichel	13,96	9,96	11,11	13,08	14,53	12,53

Nu s-a înregistat variația sezonieră firească pentru condițiile naturale, concentrație maximă vara, grație intensificării proceselor metabolice ale hidrobionților. Astfel că, pentru toți cei 5 ani de supraveghere au fost remarcate concentrații maxime toamna (Fig. 8), ceea ce indică asupra încetinirii proceselor de autopurificare chimică, din cauza, fie a insuficienței de H_2O_2, fie a prezenței în cantități sporite și altor compuși de tip peroxidazic.

Valorile ridicate ale concentrației tiolilor pot deasemenea indica asupra caracterului mixt al surselor de proveniență, autohtonă, dar și alohtonă.

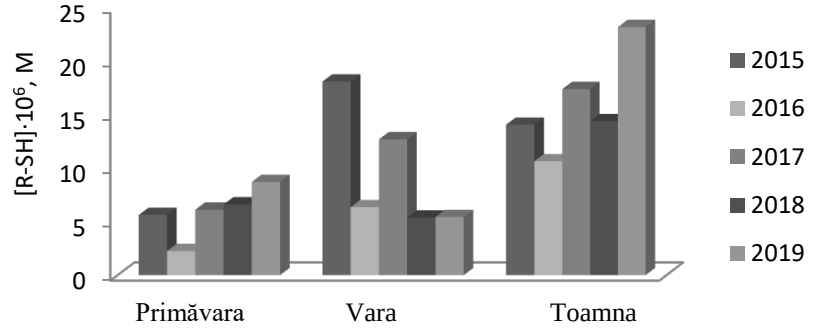


Fig. 8. Variația sezonieră multianuală a concentrației substanțelor tiolice în punctul de prelevare r. Răut pe parcursul anilor 2015-2019

Concentrația substanțelor tiolice a fost corelată cu parametrii ecochimici (Eh, rH, $[H_2O_2]$, $[O\dot{H}]$**)** (Tab. 4). Corelațiile tiolilor cu parametrii termodinamici Eh, rH sunt slab-moderate, probabil din cauza că există și alți compuși de natură reducătoare, care disociază mai puternic la valorile pH-ului apelor râului Răut, sau din cauza că în urma proceselor biochimice concomitent cu tiolii este eliminat în mediu și H_2O_2, purtătorul echivalenților oxidativi.

În cazul evaluării legăturii dintre tioli și concentrația H_2O_2 precum și conținutul de radicali $O\dot{H}$, s-au obținut corelații slab-moderate și moderate. Faptul dat indică asupra dominanței proceselor biologice de autopurificare în apele râului Răut, iar dintre procesele chimice, tiolii se oxidează predominant cu H_2O_2 prin procese redox neradicalice.

Conținutul compușilor tiolici în râul Ichel

A fost monitorizat conținutul substanțelor tiolice într-un alt afluent al fluviului Nistru, râul Ichel. Media multianuală a tiolilor constituie $12{,}53 \cdot 10^{-6}$ M (Tab. 3). S-a depistat variația sezonieră a substanțelor tiolice, cu excepția anului 2017 (Fig. 9).

Concentrațiile mari ale tiolilor, înregistrate în apele râului Ichel, se datorează prezenței acizilor humici în cantități considerabile (Fig. 2-3). Apa din Ichel posedă o turbiditate înaltă, respectiv intensitatea proceselor de autopurificare fotochimică este mică, ceea ce mărește viteza desfășurării reacțiilor redox cu participarea H_2O_2, ducând astfel la micșorarea bruscă a concentrației acestui oxidant, respectiv la schimbarea stării redox.

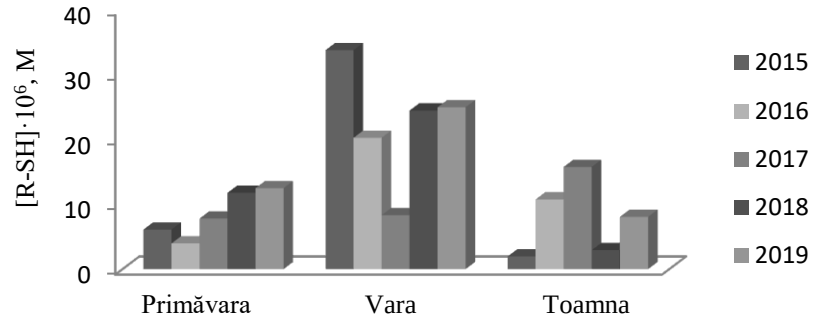


Fig. 9. Variația sezonieră multianuală a concentrației substanțelor tiolice în punctul de prelevare r. Ichel pe parcursul anilor 2015-2019

S-a constatat o corelație inversă puternică între conținutul substanțelor tiolice și parametrii Eh, rH (Fig. 10, Tab. 4). Aceasta poate fi explicată de concentrațiile mari ale tiolilor (10^{-5} M) în apele râului Ichel pe tot parcursul anului și influența vădită a acestora asupra parametrului starea redox.

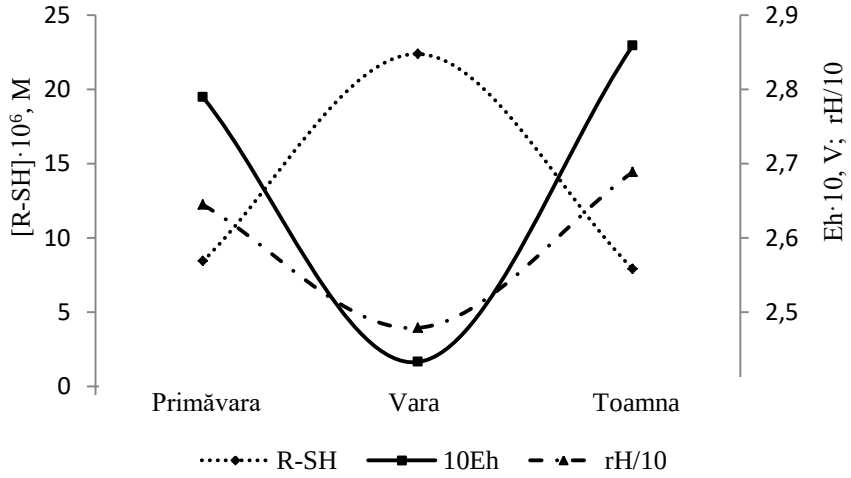


Fig. 10. Variația sezonieră multianuală a compușilor tiolici, potențialului de oxido-reducere (Eh) și a parametrului rH în punctul de prelevare r. Ichel, pe parcursul anilor 2015-2019

S-au stabilit corelații pozitive moderate și puternice între concentrațiile tiolilor, H_2O_2 și [O$\dot{H}$], fapt care indică asupra participării nesemnificative a R-SH în procesele de autopurificare chimică, fie din motiv că domină cele biologice, sau din cauză că majoritatea tiolilor sunt adsorbiți de către acizii humici, prezenți în cantități considerabile, fapt ce limitează procesele de oxidare ale tiolilor.

Concentrațiile sporite ale acizilor humici pot explica și prezența tiolilor în concentrații de ordinul 10^{-5} M pe perioada de toamnă.

Tabelul 4

Corelațiile dintre concentrația compușilor tiolici și parametrii ecochimici (Eh, rH, $[H_2O_2]$, $[\dot{O}H]$), monitorizați pe parcursul anilor 2015-2019

Priza de captare	*Parametrul monitorizat*	*Media multianuală*			*Coef. de corelație liniară Pearson, r*	*Tipul corelației*
		Primăvara	*Vara*	*Toamna*		
r. Răut	$[R\text{-}SH]\cdot10^6$,M	5,87	9,60	15,47	-	-
	Eh, mV	294,96	240,40	311,74	0,35	slab moderată
	rH	27,75	26,22	28,12	0,31	slab moderată
	$[H_2O_2]\cdot10^7$,M	2,65	4,45	2,56	-0,17	foarte slabă
	$[\dot{O}H]\cdot10^{17}$, M	5,14	4,77	4,90	-0,54	moderată
r. Ichel	$[R\text{-}SH]\cdot10^6$,M	8,45	22,38	7,91	-	-
	Eh, mV	278,94	243,30	285,90	-0,99	foarte puternică
	rH	26,45	24,79	26,89	-0,99	foarte puternică
	$[H_2O_2]\cdot10^7$,M	1,42	2,70	2,43	0,64	moderată
	$[\dot{O}H]\cdot10^{17}$, M	2,45	2,95	1,77	0,84	puternică

Influența râurilor Răut și Ichel asupra stării redox a fluviului Nistru

În urma analizei datelor experimentale multianuale a parametrilor ecochimici ([R-SH], $[H_2O_2]$, $[\dot{O}H]$) s-a constatat că după parametrul chimic - concentrația tiolilor, râurile Răut și Ichel nu modifică esențial concentrația substanțelor tiolice în apele fluviului Nistru (Fig. 11-12).

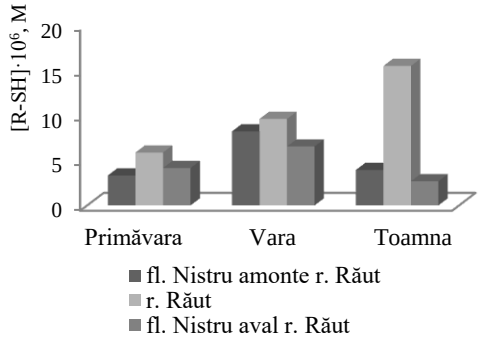


Fig. 11. Variația sezonieră a concentrației compușilor tiolici în obiectele acvatice monitorizate pe parcursul anilor 2015-2019

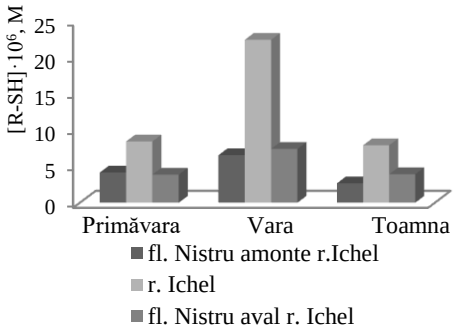


Fig.12. Variația sezonieră a concentrației compușilor tiolici în obiectele acvatice monitorizate pe parcursul anilor 2015-2019

Însă, s-a observat o dependență inversă între conținutul substanțelor tiolice și a peroxidului de hidrogen la vărsarea râului Răut în fluviul Nistru (Fig. 13).

În cazul râului Ichel, de asemenea nu a fost depistată influența asupra parametrilor ce caracterizează starea redox (Fig. 14).

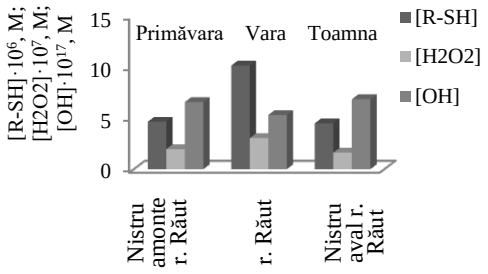


Fig. 13. Concentrațiile medii ale substanțelor tiolice, peroxidului de hidrogen și concentrației radicalilor OH în obiectele acvatice monitorizate pe parcursul anilor 2015-2019

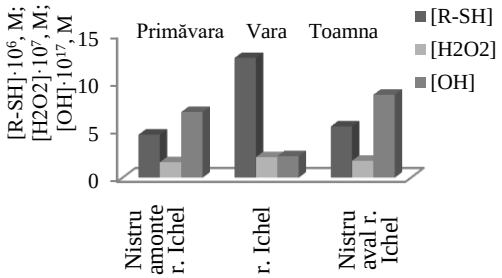


Fig. 14. Concentrațiile medii ale substanțelor tiolice, peroxidului de hidrogen și concentrației radicalilor OH în obiectele acvatice monitorizate pe parcursul anilor 2015-2019

Așadar, după parametrii chimici, așa cum sunt concentrația substanțelor tiolice, a peroxidului de hidrogen și a concentrației staționare de radicali ȮH, s-a constatat că râurile Răut și Ichel nu au o influență negativă majoră asupra stării redox a fluviului Nistru [13].

Conținutul compușilor tiolici în sisteme lentice

Conținutul compușilor tiolici în lacul Ghidighici

Concentrația compușilor tiolici a fost monitorizată în două lacuri de acumulare Ghidighici și Dănceni, construite pe cursurile a două râuri Bîc și Işnovăț. Râul Işnovăț este unul din principalii afluenți ai râului Bîc, iar cel din urmă este afluentul fluviului Nistru. Prin urmare, lacurile Ghidighici și Dănceni fac parte din bazinul hidrografic al fluviului Nistru.

Media anuală a concentrației tiolilor în apele lacului Ghidighici constituie $5{,}27 \cdot 10^{-6}$ M (Tab. 5).

Tabelul 5

Mediile multianuale ale concentrației substanțelor tiolice din apele lacurilor Ghidighici și Dănceni, în perioada anilor 2015-2019

Punct de captare	*[R-SH]·10⁶, M*					*Media·10⁶, M*
	2015	*2016*	*2017*	*2018*	*2019*	
l. Ghidighici	7,24	4,11	4,45	5,57	5,00	5,27
l. Dănceni	8,07	4,14	5,68	5,02	6,12	5,80

S-a stabilit variația sezonieră a tiolilor, înregistrându-se valori maxime vara (Fig. 15), ceea ce denotă proveniența naturală a acestora (cu excepția anului 2017), însă aceasta este foarte lentă. Se observă că concentrația variază într-un interval îngust (cu excepția anului 2015), fapt ce ar putea fi explicat prin viteze foarte mici ale proceselor de autopurificare chimică. Tot aici trebuie de remarcat și faptul că omogenizarea

straturilor de apă se realizează încet, ceea ce la fel are impact considerabil asupra proceselor de autopurificare chimică.

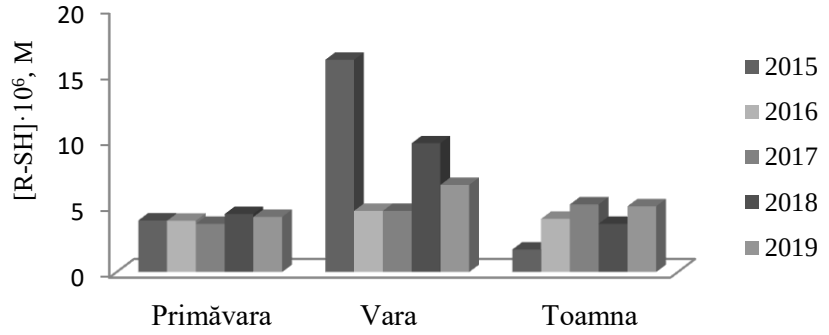


Fig. 15. Variația sezonieră multianuală a concentrației substanțelor tiolice în punctul de prelevare lacul Ghidighici pe parcursul anilor 2015-2019

Corelațiile calculate între concentrația substanțelor tiolice și parametrii termodinamici (Eh, rH) ale apelor lacului Ghidighici, sunt moderate (Fig. 16, Tab. 6). Tiolii influențează direct valorile Eh și rH, însă grație concentrațiilor mici de substanțe tiolice, acești parametri variază într-un interval îngust, în jurul valorii ce caracterizează mediul ca fiind oxidant.

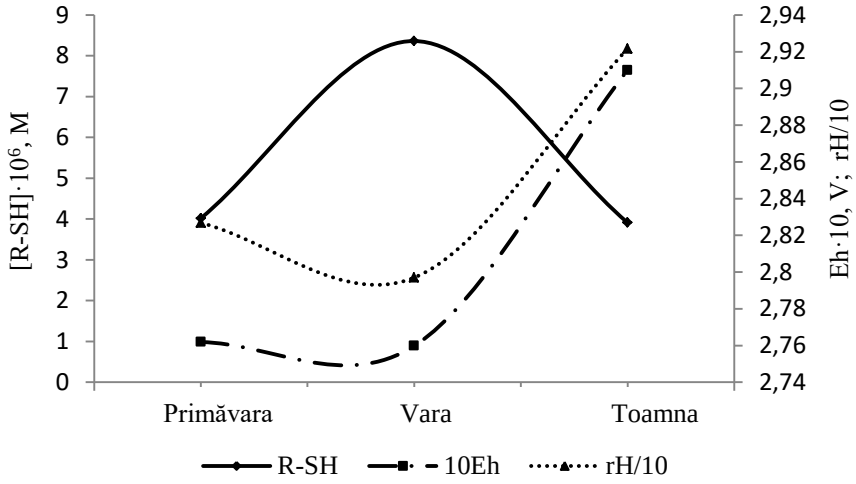


Fig. 16. *Variația sezonieră multianuală a compușilor tiolici, potențialului de oxido-reducere (Eh) și a parametrului rH în punctul de prelevare lacul Ghidighici, pe parcursul anilor 2015-2019*

Dependența inversă moderată dintre compușii tiolici și concentrația staționară a radicalilor ȮH denotă faptul că tiolii se oxidează preponderent prin procese radicalice.

Conținutul compușilor tiolici în lacul Dănceni

În apele lacului Dănceni media conținutului de tioli constituie $5{,}80 \cdot 10^{-6}$M. Conținutul mai mare depistat în apele lacului Dănceni poate fi explicată de volumul de apă al lacului care este de 10 ori mai mic decât cel al lacului Ghidighici (Tab. 5) [14].

Concentrațiile tiolilor sunt practic aceleași pentru toate anotimpurile, cu excepția anilor 2015 și 2019 (Fig. 17), ceea ce indică asupra desfășurării încetinite a proceselor de autopurificare chimică, posibil din cauza turbidității apei, datorată acizilor humici (Fig. 2) și ca rezultat, a limitării proceselor fotochimice, atât de generare a H_2O_2, cât și de distrugere prin fotoliză a compușilor tiolici.

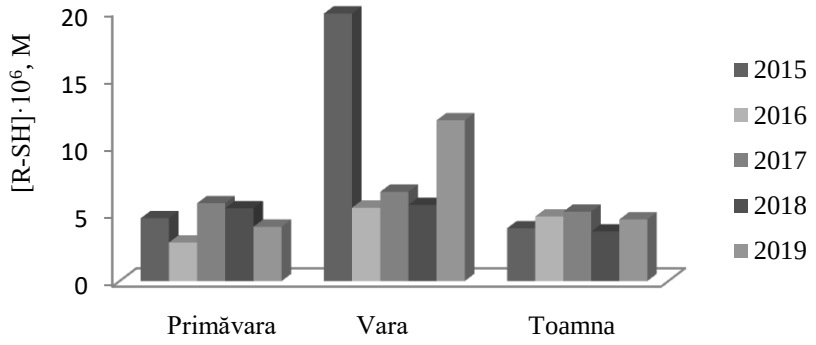


Fig. 17. Variația sezonieră multianuală a concentrației substanțelor tiolice în punctul de prelevare lacul Dănceni pe parcursul anilor 2015-2019

Au fost stabilite tipurile de corelații liniare între parametrii ecochimici și substanțele tiolice (Fig. 18, Tab. 6). Deși s-a depistat o corelație puternică între tioli, potențialul de oxido-reducere (Eh) și parametrul rH, totuși variația compușilor tiolici nu a condus la modificarea esențială a echilibrului redox, acesta determinând pe tot parcursul anului, starea instabilă, spre oxidantă.

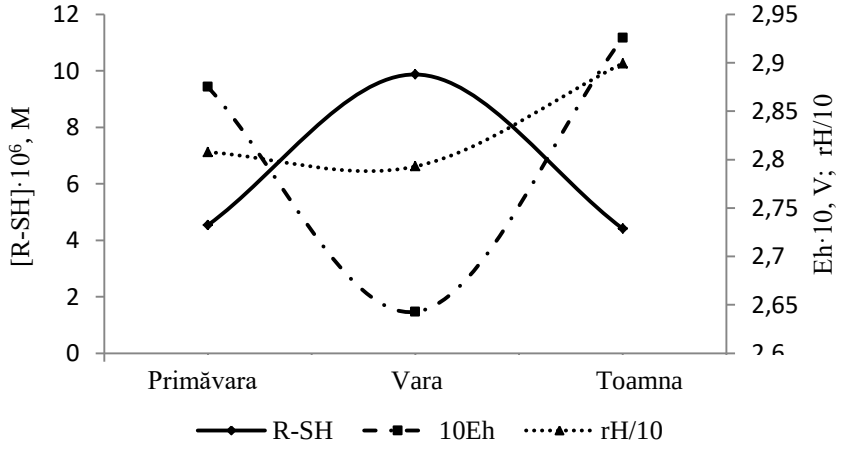


Fig. 18. Variația sezonieră multianuală a compușilor tiolici, potențialului de oxido-reducere (Eh) și a parametrului rH în punctul de prelevare lacul Dănceni, pe parcursul anilor 2015-2019

La fel a fost stabilită o corelație foarte puternică între tioli și H_2O_2, grație caracterului peroxidazic a acestora.

Valoarea pozitivă a coeficientului Pearson calculat pentru tioli și radicali O$\dot{H}$, indică că odată cu creșterea concentrației tiolilor crește și concentrația radicalilor O$\dot{H}$. Aceasta ar putea fi explicat prin aceea că pe de o parte radicalii O$\dot{H}$, generați de H_2O_2, interacționează cu alți compuși, de natură reducătoare, pe de altă parte din cauza gradului mic de omogenizare a straturilor de apă și turbidității provocate de acizii humici, substanțele tiolice se supun predominant transformărilor redox-catalitice, prin mecanisme ion-moleculare.

În prezența ionilor metalelor de tranziție, tiolii probabil, reduc oxigenul dizolvat până la apă. Totodată, în compoziția acestor ape naturale se pot afla și compuși care generează radicali liberi.

Tabelul 6

Corelațiile dintre concentrația compușilor tiolici și parametrii ecochimici (Eh, rH, $[H_2O_2]$, $[\dot{OH}]$), monitorizați pe parcursul anilor 2015-2019

Priza de captare	*Parametrul monitorizat*	*Media multianuală*			*Coef. de corelație liniară Pearson, r*	*Tipul corelației*
		Primăvara	*Vara*	*Toamna*		
l. Ghidighici	[R-SH]·10^6,M	4,02	8,36	3,91	-	-
	Eh, mV	276,19	275,98	291,00	-0,53	moderată
	rH	28,27	27,97	29,22	-0,70	moderată
	$[H_2O_2]\cdot10^7$, M	2,13	2,45	2,66	0,10	foarte slabă
	$[\dot{OH}]\cdot10^{17}$, M	5,64	2,64	3,00	-0,58	moderată
l. Dănceni	[R-SH]·10^6,M	4,54	9,87	4,41	-	-
	Eh, mV	287,50	264,28	292,56	-0,99	foarte puternică
	rH	28,08	27,93	28,99	-0,62	puternică
	$[H_2O_2]\cdot10^7$,M	1,47	0,60	1,99	-0,94	foarte puternică
	$[\dot{OH}]\cdot10^{17}$, M	1,29	2,29	1,56	0,96	foarte puternică

Așadar, în perioada monitorizării în toate 7 prize de captare a obiectelor acvatice cercetate concentrațiile substanțelor tiolice au variat în limitele ordinelor 10^{-5}-10^{-6} M. Pe cursul fluviului Nistru, în râul Ichel și lacul Ghidighici s-a depistat variația sezonieră a compușilor tiolici, fapt care confirmă natura autohtonă a acestora. În restul obiectelor acvatice variația sezonieră a tiolilor fie lipsește, fie este foarte mică.

A fost stabilit că asupra concentrației de H_2O_2 și conținutului de radicali O$\dot{H}$ tiolii influențează semnificativ, fiind de natură peroxidazică contribuie la micșorarea conținutului acestora în procesele de autopurificare chimică.

Pentru parametrii ecochimici monitorizați au fost stabilite tipurile de corelații liniare Pearson, cu ajutorul cărora a fost evaluată intensitatea proceselor de autopurificare și care dintre aceste procese contribuie la transformarea compușilor

tiolici din apele naturale. Totodată a fost evaluată dominanța proceselor de autopurificare chimică, prin mecanisme ion-moleculare și/sau radicalice, cu participarea H_2O_2.

Au fost analizate corelațiile liniare între conținutul compușilor tiolici și potențialul de oxido-reducere (Eh), parametrul rH, concentrația de H_2O_2 și concentrația staționară a radicalilor $O\dot{H}$, pentru evaluarea impactului tiolilor asupra stării redox a apelor nistrene. Dependențele inverse pronunțate depistate între conținutul de tioli și parametrii termodinamici (Eh, rH) au confirmat caracterul reducător al tiolilor. Prin urmare, compușii tiolici influențează starea redox a apelor. Corelațiile slabe pozitive între conținutul tiolilor și concentrația de H_2O_2 și a radicalilor $O\dot{H}$ denotă asupra prezenței altor echivalenți reducători care consumă aceste specii reactive ale oxigenului. În a doua priză de captare pe cursul fluviului, corelațiile sunt negative, valoarea coeficientului Pearson (-0,61) indică asupra oxidării tiolilor predominant prin mecanisme moleculare, probabil cu participarea ionilor metalelor de tranziție. În a 3-a priză de captare pe Nistru (or. Vadul lui Vodă), compușii tiolici se oxidează prin mecanisme radicalice, fapt susținut de valoarea coeficientului calculat (-0,46). Un astfel de comportament dinamic de transformare a tiolilor pe cursul fluviului indică asupra dominanței proceselor chimice de autopurificare. Lipsa corelațiilor între parametrii ecochimici monitorizați arată asupra dominanței proceselor de autopurificare biologică.

În cazul afluenților Nistrului, râurile Răut și Ichel, concentrațiile depistate de tioli se încadrează predominant în limitele ordinului 10^{-5} M. În apele râului Răut nu a fost depistată o variație sezonieră firească a tiolilor, ceea ce indică asupra intensității mici de autopurificare a acestor ape. În baza corelațiilor calculate dintre parametrii ecochimici determinați în apele Răutului, se poate concluziona că tiolii contribuie nemijlocit la consumul radicalilor liberi $O\dot{H}$ (r= -0,54). Prin urmare, valorile ridicate ale concentrației tiolilor în apele râului Răut, indică asupra caracterului mixt al surselor de proveniență, autohtone, dar și alohtone.

Situația ecologică a apelor râului Ichel diferă esențial de cea a Răutului, chiar dacă în apele primului râu la fel au fost identificate concentrații sporite ale compușilor tiolici. În perioada monitorizării a fost depistată o variație sezonieră a tiolilor. Concentrațiile sporite ale tiolilor confirmă că aceștia participă la formarea stării redox, fapt confirmat de corelațiile negative perfecte dintre conținutul tiolilor și parametrii Eh și rH. Corelațiile pozitive dintre conținutul reducătorilor și cel al speciilor reactive ale oxigenului indică asupra participării nesemnificative a tiolilor în procesele de oxidare și radicalice de autopurificare, probabil din cauza dominării proceselor de autopurificare biologică, sau a celor de fotoliză sensibilizată, grație concentrațiilor sporite de acizi humici.

Selectarea topografică a prizelor de captare pe cursul râurilor a permis de a analiza influența afluenților Răut și Ichel asupra calității apelor nistrene. S-a constatat că după parametrii chimici: concentrația de compuși tiolici, de peroxid de hidrogen și concentrația staționară a radicalilor $O\dot{H}$, râurile Răut și Ichel nu manifestă o influență majoră asupra stării redox a apelor fluviului Nistru.

Monitoringul parametrilor ce caracterizează starea redox în apele lacurilor de acumulare Ghidighici și Dănceni, a permis concluzionarea asupra desfășurării proceselor de autopurificare cu o intensitate mult mai mică. Astfel, au fost depistate variații sezoniere a conținutului de tioli, dar diferența de concentrații per sezon este foarte mică, îndeosebi în apele lacului Dănceni. În baza corelațiilor calculate s-a constatat că în apele lacului Ghidighici tiolii se oxidează predominant prin procese radicalice, iar în apele lacului Dănceni prin mecanisme ion-moleculare.

Notă: Lucrarea a fost efectuată în cadrul proiectului 20.80009.5007.27 ”Mecanisme fizico-chimice a proceselor redox cu transfer de electroni implicate în sistemele vitale, tehnologice și de mediu”, finanțat de ANCD.

Referințe bibliografice

1. ГОРЯЧЕВА Н. В., ДУКА, Г. Г. *Гидрохимия малых рек Республики Молдова*. Кишинэу: Изд.-полигр. центр Молд. гос. ун-та, 2004, 288 с.
2. DUCA, Gh., TRAVIN, S. Reaction’s mechanisms and applications of hydrogen peroxide. In: *American Journal of Physical Chemistry*. 2020, Vol. 9, N. 2, pp. 36-44.
3. GLADCHI, V. *Transformări catalitice și starea redox a mediului ambiant*. Chișinău: CEP USM, 2018. 212 p.
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.
5. DUCA, Gh., MIHĂILĂ, Gh., GOREACEVA, N., CHETRUȘ, P. *Chimia apelor naturale*. Chișinău: CE USM, 1995. 288 p.
6. DUCA, Gh., GLADCHI, V., GOREACEVA N. *Lucrări practice la Chimia apelor naturale*. Chișinău: CEP USM, 2007, 108 p.
7. ELLMAN, G.L. Tissue sulfhydryl groups. In:*Arch. Biochem. Biophys*. 1959, № 82, pp. 70-77.
8. BLONSCHI, V., GLADCHI, V. Monitoring of thiolic substances in the Dniester river water during the period of 2015-2019. In: *International conference „Actual scientific & technical issues of chemical safety”, ASTICS-2020,* October 6-8. Kazan: FRCCPRAS, 2020, pp. 44-45.
9. JOE-WONG C., SHOENFELT E., HAUSER E.J., CROMPTON N., MYNENI S.C.B. Estimation of reactive thiol concentrations in dissolved organic matter and bacterial cell membranes in aquatic systems. In: *Environmental Science & Technology*. 2012, V. 46, pp. 9854-9861.
10. MARINONI, A., PARAZOLS, M., BRIGANTE, M., DEGUILLAUME, L., AMATO, P., DELORT, A.M., LAJ, P., MAILHOT, G. Hydrogen peroxide in natural cloud water: Sources and photoreactivity.In: *Atmospheric Research.* 2011, Vol. 101(1-2), pp. 256–263.

11. MOSTOFA, K.M.G., LIU, C.Q., SAKUGAWA, H., VIONE, D., MINAKATA, D., WUK, F. *Photobiogeochemistry of Organic Matter. Environmental Science and Engineering*. Springer, 2013, pp. 139-207. [citat 13.08.2021].
12. BLONSCHI, V.V., GLADCHI, V.I., DUCA, Gh.G. The hydrochemical parameters and the content of the thiol substances in the upper layers of the lower Dniester river. In: *International scientific conference "Achievements in studies of marginal effect in water ecosystems and their practical significance",* Book of abstracts, June 13-14, 2019. Odessa, 2019, pp. 12.
13. BLONSCHI, V. Influența râului Ichel asupra capacității de autopurificare chimică a fluviului Nistru în perioada anilor 2015-2019. În: *Conferința științifică internațională "Perspectivele și Problemele Integrării în Spațiul European al Cercetării și Educației*", 5 iunie 2020. Cahul: Centrografic, 2020, pp. 319-324.
14. BLONSCHI, V., GLADCHI, V. Monitoringul substanțelor tiolice în apele lacurilor Ghidighici și Dănceni în perioada anilor 2015-2018. În: *Conferința științifică națională cu participare internațională "Integrare prin cercetare și inovare", Științerealeși ale naturii*, 7-8 noiembrie 2019. Chișinău: CEP USM, 2019, pp. 193-195.