МОНИТОРИНГ СОДЕРЖАНИЯ ТИОЛОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ В РЕКЕ ИКЕЛЬ НА ПРОТЯЖЕНИИ 2020-2022 ГОДОВ

MONITORING THE CONTENT OF THIOL COMPOUNDS IN THE ICHEL RIVER DURING 2020-2022

Максим ЧИСТЯКОВ, ORCID: 0000-0001-6486-616X
Владислав БЛОНСКИ, ORCID: 0000-0001-8628-6756
Виорика ГЛАДКИ, ORCID: 0000-0002-5847-4466
Молдавский Государственный Университет,
Кишинев, Республика Молдова

CZU: 574.5:544.52:547.367

e-mail: maxim.cisteacov@usm.md
e-mail: vlad.blonschi@usm.md
e-mail: viorica.gladchi@usm.md

This paper presents the results of monitoring the content of thiols in the Ichel River. Thiol concentrations were determined using the Ellman method. To assess the effect of humic acids on the content of thiols in water, monitoring was carried out using unfiltered and filtered water. Correlation coefficients between thiol content and parameters such as temperature and BOD were also calculated. According to the data obtained, the presence of humic acids in water leads to a decrease in the content of thiols, which is due to their adsorption. It was also found that thiols in the Ichel River are the waste products of hydrobionts, and do not enter the river as a result of anthropogenic impact. Despite the natural origin of thiols, the average annual BOD values indicate that the waters of Ichel are moderately polluted and that other classes of substances of anthropogenic origin are present in the waters.

Keywords: *correlation, humic acids, monitoring, self-purification capacity, thiols.*

ВВЕДЕНИЕ

Река Икель является восьмой по величине рекой в Республике Молдова, и ее длина составляет 101 км. Площадь водосборного бассейна данной реки составляет 814 км^2 и включает в себя 83 малых рек с общей протяженностью 294 км. Главными источниками питания реки Икель являются дождевые и снеговые воды. Вода из Икеля используется для ирригации сельскохозяйственных угодий, а также для различных технических нужд. Икель является правым притоком Днестра и впадает в него возле села Кошерница Криулянского района. Являясь одним из основных притоков Днестра на территории Республики Молдова, Икель может иметь большое влияние на экологическое состояние основной водной артерии страны [1-3]. Учитывая, что Днестр является одним из важнейших источников питьевой воды для многих населенных пунктов на территории Молдовы, включая мун. Кишинев,

становится необходимым изучение экохимического состояния вод его притоков, а в частности, Икеля.

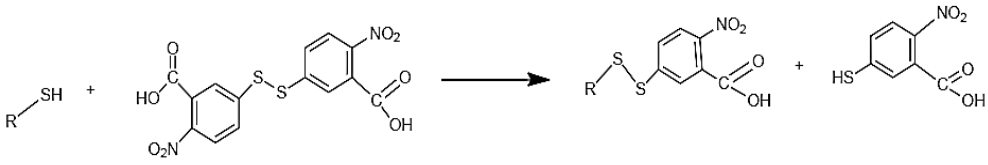
Природные воды обладают способностью самоочищения, которая представляет собой совокупность биологических, физических и химических процессов, которые способствуют уменьшению или удалению вредных веществ из окружающей среды, а также направлены на восстановление изначальных физико-химических параметров, адекватных биологической ценности среды обитания. Было доказано, что биологическая ценность вод обеспечивается преобладанием в водной среде окислительных эквивалентов, основными из которых являются растворенный кислород (O_2) и пероксид водорода (H_2O_2). Для природных вод характерно динамическое равновесие между окислительными и восстановительными эквивалентами. Данное равновесие характеризуется параметром *редокс состояние* водной среды. Оно может быть определено напрямую с помощью регистрации концентрации пероксида водорода, или косвенно, путем мониторинга содержания веществ восстановительной природы, к примеру, тиолов [4-5].

Таким образом, целью данной работы является оценка экологического состояния реки Икель путем мониторинга содержания тиолов на протяжении 2020-2022 годов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Пробы воды были отобраны на протяжении 2020-2022 годов, 5-7 раз в год, возле села Кошерница недалеко от впадения Икеля в Днестр, согласно действующей методологии [6]. Пробы воды были законсервированы и в тот же день были проведены анализы в лаборатории.

Содержание тиоловых соединений определялось с помощью спектрофотометрического метода Эллмана [7]. Данный метод основан на взаимодействии свободных -SH групп из состава тиолов с 5,5’-дитиобис-(2-нитробензойной кислотой) при pH=8, в результате чего образуется 2-нитро-5-тиобензоат анион, имеющий желтый цвет и обладающий максимум поглощения при 412 нм:



(1)

Для того чтобы исключить влияние гуминовых кислот на определение содержания тиолов воде, пробы воды были профильтрованы через фильтр с диаметром пор 0,45 мкм [8].

Биохимическое потребление кислорода (БПК) было определено с помощью разницы концентрации растворенного кислорода в момент взятия пробы и через 5 дней. Количество молекулярного кислорода было определено с помощью метода Винклера, который подразумевает два этапа: 1) фиксация растворенного кислоро-

да на месте отбора проб с помощью $MnSO_4$ и щелочного раствора KI (ур. 2, 3), 2) титрование образовавшегося йода с помощью тиосульфата натрия в присутствии крахмала (ур. 4, 5) [6]:

$$Mn^{2+} + 2OH^- \rightarrow Mn(OH)_2 \quad (2)$$

$$2Mn(OH)_2 + O_2 \rightarrow 2MnO(OH)_2 \downarrow \quad (3)$$

$$MnO(OH)_2 + 4H^+ + 2I^- \rightarrow Mn^{2+} + I_2 + 3H_2O \quad (4)$$

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \xrightarrow{\text{крахмал}} 2I^- + S_4O_6^{2-} \quad (5)$$

Статистическая корреляция была определена с помощью функции Pearson, Microsoft Excel 2019.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В период мониторинга содержания тиоловых веществ в водах реки Икель их концентрация варьировала в пределах порядка 10^{-6}M.

Исходя из того, что в состав природных вод входят гуминовые кислоты, макромолекулярные вещества, которые способны адсорбировать вещества с небольшой молекулярной массой, такие как тиолы, отобранные пробы воды были профильтрованы. Таким образом, для изучения влияния гуминовых кислот на содержание низкомолекулярных тиолов в реке Икель, концентрация тиолов была определена как в нефильтрованных пробах, так и в фильтрованных.

В период мониторинга среднее содержание тиолов в реке Икель в нефильтрованной воде составило $3{,}54 \cdot 10^{-6}$M, а в фильтрованной $2{,}69 \cdot 10^{-6}$M (рис. 1). Таким образом, было установлено, что часть тиолов адсорбируется гуминовыми кислотами, так как содержание тиолов в нефильтрованных пробах составляет в 1,3 раза больше, чем в фильтрованных.

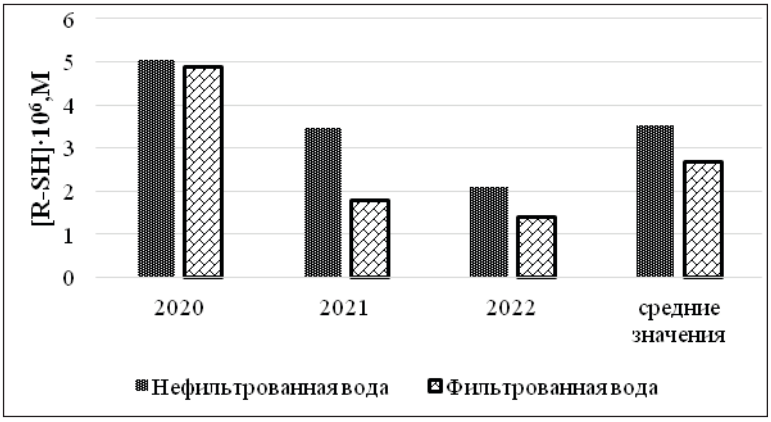


Рисунок 1. Среднегодовые значения содержания тиолов в нефильтрованных и фильтрованных пробах воды Икеля

Для определения автохтонной или аллохтонной природы происхождения тиолов были определены их сезонные концентрации. Для автохтонных тиолов характерна сезонная вариация, так как они попадают в воду в результате жизнедеятельности гидробионтов, и их максимальная концентрация должна наблюдаться летом, когда температура водных систем является оптимальной для развития гидробионтов. В реке Икель максимальная концентрация тиолов наблюдается летом, что свидетельствует о том, что тиолы в Икеле являются продуктами жизнедеятельности гидробионтов. Для того, чтобы это подтвердить, были также определены такие параметры как температура и БПК, и рассчитаны коэффициенты корреляции Pearson между ними и содержанием тиолов. Было установлено, что с увеличением температуры увеличивается и содержание тиолов (рис. 2).

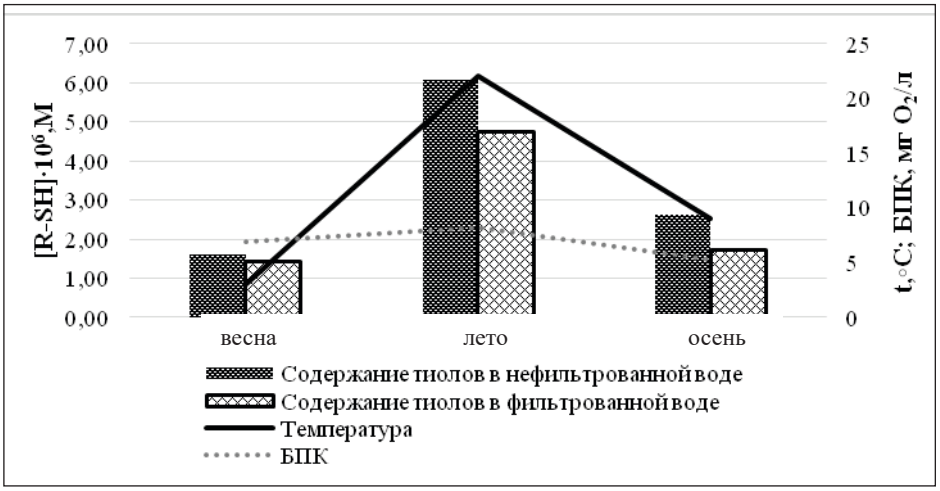


Рисунок 2. Сезонная вариация концентрации тиолов, температуры и БПК в водах реки Икель на протяжении 2020-2022 годов

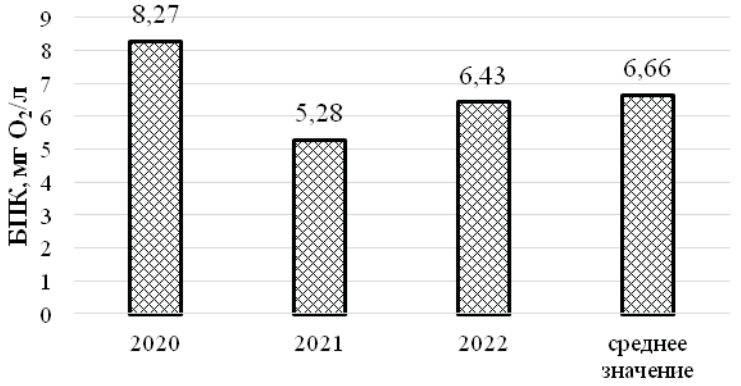
Также, согласно полученным данным, с увеличением концентрации тиолов увеличивается и БПК. Полученные значения корреляционных коэффициентов (таблица 1) указывают на сильные прямые корреляции, что свидетельствует о том, что тиолы являются биоразлагаемыми, а не продуктами антропогенного происхождения. Косвенно можно предположить, что часть тиолов разлагается в результате химических процессов самоочищения вод.

Таблица 1

Значения коэффициентов прямой корреляции между содержанием тиолов, температурой и БПК

Компоненты корреляции	Коэффициент корреляции, r	
	Нефильтрованные пробы	Фильтрованные пробы
Тиолы- температура	1,00	0,97
Тиолы-БПК	0,69	0,78

Несмотря на сезонную вариацию тиолов, среднее значение БПК (6,66 мг O_2/л) относит воды Икеля к III классу качества [9], что означает, что вода является умеренно загрязненной (рис.3).



Можно сделать вывод, что биологическое самоочищение вод Икеля умеренно загружено. Другими словами, в водах присутствуют другие классы веществ антропогенного происхождения, которые влияют на данные процессы.

ВЫВОДЫ

1. Концентрация тиоловых веществ в водах реки Икель на протяжении 2020-2022 годов варьировала в пределах порядка 10^{-6} М. Было выявлено, что в фильтрованных пробах воды содержится в 1,3 раза меньше тиолов, чем в нефильтрованных, что обусловлено способностью гуминовых кислот адсорбировать низкомолекулярные тиолы.

2. На основе сезонной вариации тиолов было определено, что тиолы в реке Икель являются продуктами жизнедеятельности гидробионтов, а также это было подтверждено рассчитанными коэффициентами корреляции между содержанием тиолов в фильтрованных пробах и такими параметрами как температура (0,97) и биохимическое потребление кислорода (0,78).

3. Среднее значение БПК (6,66 мг O_2/л) указывают на то, что воды Икеля являются умеренно загрязненными, и что в водах присутствуют другие классы веществ антропогенного происхождения, что ведет к понижению интенсивности биологической самоочищающей способности.

Библиография:

1. GLADCHI, V. Compoziția chimică și poluarea apelor afluentului Nistrului, râului Ichel (perioada anilor 2015-2020). În: *Академику Л.С. Бергу – 145 лет: Сборник научных статей*. 2021.pp. 327-330. ISBN 978-9975-3404-9-6.
2. BLONSCHI, V. Influența râului Ichel asupra capacității de autopurificare chimică a fluviului Nistru în perioada anilor 2015-2019. În: *Perspectivele şi Problemele Integrării în Spaţiul European al Cercetării şi Educaţiei*, 5 iunie 2020. Cahul: Universitatea de Stat „Bogdan Petriceicu Hasdeu din Cahul”, 2020, vol.7, partea 1, p. 319-324. ISBN 978-9975-88-060-2.
3. ГОРЯЧЕВА, Н., ДУКА, Г. *Гидрохимия малых рек Республики Молдова: Монография.* Chișinău: CE USM, 2004. 288 p. ISBN 9975-70-471-9.
4. DUCA, Gh., GLADCHI, V., ROMANCIUC, L. *Procese de poluare şi autoepurare a apelor naturale.* Chișinău: CE USM, 2002. 145 p. ISBN 9975-70-108-6.
5. DUCA, Gh., SCURLATOV, Yu. et al. *Chimie ecologică*. Chișinău: CE USM, 2003. 303 p. ISBN 9975-70-255-4.
6. DUCA, Gh., GLADCHI, V., GOREACEVA, N. *Lucrări practice la chimia apelor naturale*. Chișinău: CEP USM, 2007. 108 p. ISBN 978-9975-70-140-2.
7. ELLMAN, G. Tissue sulfhydryl groups. În: *Archives of Biochemistry and Biophysics*. 1959, nr.82. p.70-77. DOI: 10.1016/0003-9861(59)90090-6
8. BLONSCHI, V., GLADCHI, V. Influența acizilor humici asupra transformărilor fotochimice ale cisteinei în mediul acvatic. În: *Studia Universitatis Moldaviae, Seria Ştiinţe Reale şi ale Naturii.* 2019. nr. 6(126), p.74-77. ISSN 1814-3237.
9. Hotărîre de guvern al Republicii Moldova Nr. 890 din 12.11.2013 pentru aprobarea Regulamentului cu privire la cerinţele de calitate a mediului pentru apele de suprafaţă. In *Monitorul Oficial al Republicii Moldova,2013,* Nr. 262-267 art. Nr: 1006. Disponibil: https://www.legis.md/cautare/getResults?doc_id=114535&lang=ru [Accesat: 01.09.2023].

Работа была выполнена в рамках проекта 20.80009.5007.27 ”Физико-химические механизмы окислительно-восстановительных процессов с переносом электронов в жизненно важных, технологических и экологических системах”, финансируемого ANCD.