

CZU: [54+574.5/.6]:547.367:577.16(478)

https://doi.org/10.59295/PRTEP2023_16

16. EVALUAREA CAPACITĂȚII SISTEMULUI REDOX DE AUTOPURIFICARE A APELOR LACULUI DĂNCENI LA POLUAREA CU TIOLI ȘI VITAMINE

*Elena BUNDUCHI, Ruslan BORODAEV, Viorica GLADCHI, Angela LIS,
Universitatea de Stat din Moldova*

Rezumat. Pe exemplul apelor lacului Dănceni și ale unor substanțe din grupul tiolilor (cisteina, glutatationul) și a formelor farmaceutice ale vitaminelor din complexul B (B₆, B₉, B₁₂), în concentrații care modelează situația de poluare în apele naturale, s-au efectuat cercetări pentru a stabili încărcătura de poluant care poate fi acceptată de apele naturale, astfel încât acestea să elimine poluarea și să-și mențină capacitatea de autopurificare. Procesele de autopurificare au fost monitorizate după parametri ca: pH-ul, gradul de saturație în oxigen, oxidabilitatea permanganatometrică, capacitatea de inhibiție.

Cercetările au demonstrat că potențialul de autopurificare al sistemului acvatic natural devine vulnerabil la concentrațiile de tioli de ordinul $\geq 0.8 \cdot 10^{-4}$ M, iar în cazul vitaminelor aceste concentrații constituie factori declanșatori ai situației de „redox-toxicitate” ireversibile în sistemele acvatice naturale.

Cuvinte-cheie: autopurificare, microcosm, tiol, cisteină, glutatation, vitaminele complexului B, vitamina B₆, vitamina B₉, vitamina B₁₂.

ASSESSMENT OF THE REDOX SELF-PURIFICATION SYSTEM CAPACITY IN THE DĂNCENI LAKE WATERS POLLUTED WITH THIOLS AND VITAMINS

Summary. On the example of the waters of Lake Danceni and of some substances from the thiol group (cysteine, glutathione) and pharmaceutical forms of vitamins from the B complex (B₆, B₉, B₁₂), in concentrations that model the pollution situation in natural waters, research was carried out to establish the pollutant load that can be accepted by natural waters so that they remove pollution and maintain their self-purification capacity. The self-purification processes were monitored by parameters such as: pH, degree of oxygen saturation, permanganateometric oxidizability, inhibition capacity.

Research has shown that the self-purification potential of the natural aquatic system becomes vulnerable to concentrations of thiols of the order of $0.8 \cdot 10^{-4}$ M, and in the case of vitamins, these concentrations are triggering factors of the irreversible "redox-toxicity" situation in natural aquatic systems.

Keywords: self-purification, microcosm, thiol, cysteine, glutathione, vitamins of the B complex, vitamin B₆, vitamin B₉, vitamin B₁₂.

1. INTRODUCERE

Există un interes continuu pentru înțelegerea și explicarea capacității de autopurificare a sistemelor acvatice naturale. Extinderea cunoștințelor ce țin de procesele de autopurificare chimică a apelor naturale oferă instrumente pentru a prognoza comportamentul substanțelor, diferite sub aspect calitativ și cantitativ, și a evita degradarea calității apelor, respectiv, a preveni scăderea valorii biologice de habitare.

Abordarea cinetică pentru stabilirea compoziției chimice adecvate valorii biologice de habitare urmărește identificarea acelor substanțe care pot avea impact major asupra proceselor chimico-biologice din interiorul bazinului acvatic. Dacă, dintre oxidanții prezenți în apele naturale, au fost identificați componenții care influențează determinant procesele chimico-biologice din sistemele acvatice, acestea fiind produsele de activare ale oxigenului (peroxidul de hidrogen și radicalii hidroxil), atunci pentru reducători lista rămâne deschisă. În apele naturale acest clasă de substanțe are o prezență diversă, atât ca clasă chimică, cât și ca conținut.

Un grup de substanțe care afectează echilibrul ecologic al sistemelor acvatice sunt substanțele tiolice, care se caracterizează prin proprietăți reducătoare pronunțate. Tiolii ajung în apele naturale nu doar ca urmare a deversărilor de ape reziduale, dar și din procesele metabolice ale hidrobionților. Cisteina (Cys) și glutationul (GSH) fac parte dintre produsele metabolismului hidrobionților. Cercetările consacrate din domeniu și cele obținute recent [1] au demonstrat că substanțele tiolice sunt greu oxidate de către oxigenul dizolvat, în condițiile de pH ale mediului cu valoarea mai mică decât 9 unități, dar ușor de către peroxidul de hidrogen. Reduc oxigenul până la apă fără a forma ca produs intermediar H_2O_2 și interacționează cu H_2O_2 fără a genera radicalii $\cdot OH$. Consumând intens H_2O_2 , conduc la formarea stării redox cinetice cvasi-reducătoare, care este toxică pentru hidrobionți. A fost demonstrat și faptul că tiolii interacționează cu ionii metalelor de tranziție (Cu(II) și Fe(III)), componenți ai apelor naturale, formând complecși care sunt consumatori mai mari de agenți oxidativi în comparație cu substanțele inițiale. Cercetările cu privire la desfășurarea proceselor de autopurificare cu participarea radicalilor $\cdot OH$ au scos în evidență comportamentul diferit al acestor doi tioli [2]. Cisteina participă la regenerarea radicalilor $\cdot OH$ și astfel contribuie la realizarea proceselor de oxidare conjugată a altor substanțe poluante. Glutationul captează radicalii $\cdot OH$, ca rezultat intensitatea proceselor de autopurificare radicalică scade.

Ca urmare a producerii și utilizării largi, un alt grup de substanțe, și anume vitaminele, inevitabil, ajung cu apele reziduale și menajere în apele naturale, unde sunt antrenate în diversitatea de procese biologice, fizice și chimice din interiorul bazinului acvatic. Dintre acestea sunt de menționat vitaminele grupului B, care sunt produse și utilizate datorită aportului la funcționarea corectă a celulelor umane. Totodată, vitaminele sunt cunoscute și ca produse ale metabolismului hidrobionților.

Rezultatele cercetărilor obținute pe sisteme model [3] relevă că vitamina B₉ (acidul folic) nu este susceptibilă la oxidarea cu oxigenul molecular și nici cu peroxidul de hidrogen,

chiar și în prezența catalizatorilor, dar acidul folic este oxidat de către radicalii $\cdot\text{OH}$. Totodată, vitamina participă în procesul de regenerare a particulelor $\cdot\text{OH}$, contribuind astfel la propagarea lanțului de oxidare radicalică. Rata de fotooxidare directă a acidului folic este foarte mică, practic neglijabilă, dar acesta degradează prin fotoliză indusă. Vitamina B_6 se transformă chimic eficient reacționând cu oxigenul dizolvat în prezența catalizatorilor, ioni de cupru [3]. Aceste date, precum și faptul că procesul de oxidare nu se accelerează în prezența peroxidului de hidrogen, sugerează că substratul poate fi atribuit grupului de substanțe care contribuie la generarea H_2O_2 în mediul acvatic natural. Procesele fotochimice sunt o cale importantă de transformare a vitaminei B_6 și, în special, fotoliza directă. În modelările de laborator a fost constatat că vitamina B_{12} influențează parametrul capacitatea de inhibiție în sensul creșterii acestuia. Acest comportament clasifică vitamina B_{12} la clasa de reducători, capcane de radicali $\cdot\text{OH}$, care în condițiile apelor naturale vor influența negativ procesele de autopurificare radicalică, le vor încetini.

Scopul prezentului studiu a fost de a stabili încărcătura individuală de substanță poluantă care nu va pune în dificultate realizarea proceselor de autopurificare, care formează capacitatea de autopurificare a sistemului acvatic natural.

2. REZULTATE ȘI DISCUȚII

Pe exemplul apelor lacului Dănceni și ale unor substanțe din grupul tiolilor (*cisteina, glutationul*) și ale formelor farmaceutice ale vitaminelor din complexul B (B_6, B_9, B_{12}) au fost realizate cercetări pe sisteme de tip microcosm, modele simplificate ale ecosistemelor de ape naturale menținute în ambianță de laborator. Pentru obținerea sistemelor de tip microcosm apă naturală a fost captată și trecută în acvarii din sticlă. Volumul de apă naturală a variat, în unele serii de experimente a fost de 5 L, în altele de 6 L.

Pornind de la faptul că concentrațiile tiolilor, stabilite în apele naturale ale obiectelor acvatice din republică au fost, mai frecvent, de ordinul 10^{-6} - 10^{-5} M [1], concentrațiile substanțelor de interes au fost selectate în așa fel ca să modeleze situația de poluare în apele naturale și au fost de ordinul $(0.8-2.0) \cdot 10^{-4}$ M. Pentru a compara impactul celor 2 clase de substanțe, au fost utilizate aceleași concentrații de simulare a poluării și pentru cercetările cu implicarea vitaminelor. Despre acestea se cunoaște că sunt prezente în sistemele acvatice în concentrații de ordinal nano și mai puțin.

Răspunsul la poluarea indusă a fost evaluat în baza unor indicatori de calitate utilizați în procesul de monitorizare a apelor naturale: pH-ul, gradul de saturație cu oxigen dizolvat ($\text{GS}(\text{O}_2)$), oxidabilitatea permanganatometrică (CCO_{Mn}), capacitatea de inhibiție ($\Sigma k_i[\text{S}_i]$). Valorile obținute au fost comparate cu cele ale referinței – apă de lac fără poluare indusă.

Se cunoaște că valoarea pH-lui influențează intensitatea proceselor chimice și biologice care se desfășoară în ecosistemele acvatice, stabilitatea și capacitatea de migrație a

elementelor în apă, acumularea formelor patogene etc. Pentru apele de suprafață, care, de regulă, conțin cantități neînsemnate de CO₂, sunt caracteristice valori bazice ale pH-ului. Așa cum au arătat măsurările preliminare adăugării substraturilor poluante, apele sistemului acvatic natural, în perioada modelărilor, au avut valorile pH-ului de circa 9 unități. Dinamica pH-ului a relevat că accesarea substraturilor, fie tioli, fie vitamine, în sistemul de apă naturală nu au condus la modificarea valorii de pH caracteristice acestor ape. Având în vedere că aceste substraturi sunt substanțe cu proprietăți acido-bazice slabe, sistemul tampon a apelor lacului a putut ușor să neutralizeze acțiunea acestora.

Determinarea oxigenului dizolvat în apă este inclusă în programele de supraveghere a calității apelor în scopul aprecierii condițiilor vitale ale hidrobionților și evaluării proceselor de autopurificare care contribuie direct la asigurarea acestor condiții. Concentrația minimă de oxigen dizolvat necesară pentru dezvoltarea normală a peștilor este de 4 mg/L. Diminuarea conținutului până la 2 mg/L poate provoca pieirea peștilor. De aceea procesele din ecosistemul cu poluare provocată au fost monitorizate și după gradul de saturație cu oxigenul dizolvat.

Este cunoscut că reactivitatea oxigenului, în apele naturale, este de fapt determinată nu atât de forma lui moleculară, cât de produsele intermediare ale ciclului său biogeochimic, peroxidul de hidrogen (H₂O₂) și radicalii hidroxil (*OH). Dintre aceste produse se evidențiază prin impact radicalii hidroxil, deoarece sunt cele mai reactive particule din ciclul biogeochimic al oxigenului, cu proprietăți non-selective și puternic electrofile. Procesele de autopurificare cu participarea radicalilor este evaluat cu parametrul capacitatea de inhibiție, respectiv au fost realizate asemenea măsurări și pentru sistemele poluate intenționat cu tioli și vitamine.

Încărcătura de substanțe organice în sistemele modelate a fost evaluată cu indicatorul oxidabilitatea permanganatometrică. Acest parametru scoate în evidență prezența substanțelor ușor oxidabile.

Evaluarea răspunsului sistemului de autopurificare a apelor naturale la poluarea cu compuși din clasa tiolilor

Rezultatele privind dinamica conținutului de oxigen în sistemele cu *cisteină* (Fig. 1) denotă că în primele 2 de ore de la pătrunderea poluantului în sistemul acvatic, s-a produs o diminuare, cu cca 20% a gradului de saturație cu oxigen dizolvat (GS), comparativ cu sistemul de referință, în sistemele, care în debutul experimentului, conțineau concentrațiile de *cisteină* cele mai înalte, $1.5 \cdot 10^{-4}$ M și $2.0 \cdot 10^{-4}$ M. În microcosmurile cu conținutul mai mic al poluantului descreșterea oxidantului n-a fost atestată. Micșorarea cantității de O₂ denotă despre consumul acestui oxidant în procesele microbiologice de transformare a *cisteinei*. Totodată, având în vedere că pe sisteme model [1] a fost constatat că la pH-ul > 9 crește susceptibilitatea *tiolului* la oxidarea cu oxigen, o parte din consumul de O₂ poate fi atribuit și proceselor chimice de autopurificare. În următoarele zile saturația cu oxigen a crescut constant în toate sistemele și a atins conținutul, aproape egal, cu cel al referinței sau chiar ușor mai mare. Restabilirea concentrației de oxigen se poate datora faptului că

sistemele conțineau ape de vară (luna iunie), iar în această perioadă sunt active algele fotosintetizatoare.

Evoluția caracterului redox termodinamic al mediului a fost urmărită după parametrul integrativ rH_2 . Până la adăugarea *tiolului* în microcosmuri (Fig. 2), valorile inițiale ale indicelui rH_2 erau egale cu 28.3, mărime ce este aproape de valoarea de neutralitate (28.0), atunci când procesele de oxidare și reducere în ape sunt echilibrate. După 2 de ore de la adăugarea *cisteinei*, se constată micșorarea valorii parametrului până la 22.7-25.0 unități, descreșterea corelând cu majorarea concentrației *cisteinei*. Deoarece indicatorul rH_2 caracterizează procesele cu participarea oxigenului molecular, adică subsistemul în care echilibrul proceselor redox se stabilește lent, avem confirmare și din partea acestui parametru că în perioada celor 24 h oxigenul molecular a fost implicat în procese de biochimice și chimice de oxidare. În următoarele zile indicatorul crește, dar nu atinge valoarea de neutralitate nici pentru un sistem.

Un alt fapt constatat este că în sistemele cu concentrațiile inițiale ale poluanrtului de $0.8 \cdot 10^{-4} M$ și $1.0 \cdot 10^{-4} M$ valoarea parametrului s-a majorat, dar a rămas ușor mai mică decât cea a referinței (27.4), fiind de 25.4 și, respectiv de 26.4 unități. Pentru sistemele cu concentrațiile inițiale mai mari, $1.5 \cdot 10^{-4} M$ și $2.0 \cdot 10^{-4} M$, indicatorul era egal sau ușor mai mare decât al referinței și a constituit 27.2 și, respectiv 28.1 unități.

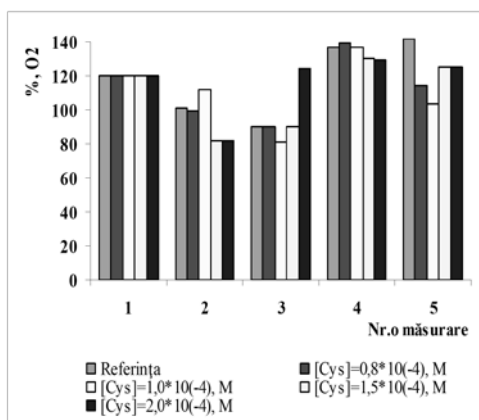


Fig. 1. Dinamica gradului de saturație cu oxigen: 1 – 0 h; 2 – 2 h; 3 – 24 h; 4 – 96 h; 5 – 168 h.

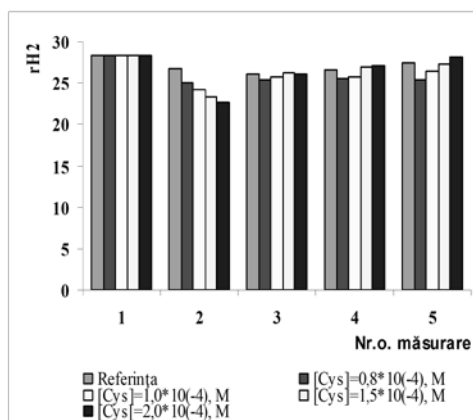


Fig. 2. Dinamica parametrului rH_2 : 1 – 0 h; 2 – 2 h; 3 – 24 h; 4 – 96 h; 5 – 168 h.

Măsurările, până la adăugarea *cisteinei*, au indicat la o capacitate de autopurificare scăzută ($\approx 7 \cdot 10^5 s^{-1}$) a apelor lacului Dănceni susținută de radicalii $\cdot OH$ (Fig.3).

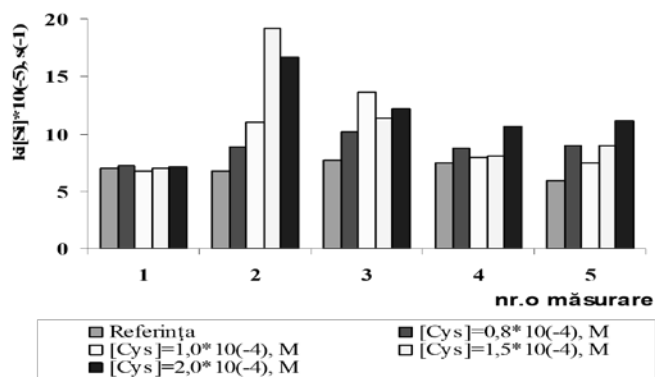


Fig. 3. Dinamica parametrului capacității de inhibiție.

1 – 0 h; 2 – 2 h; 3 – 24 h; 4 – 96 h; 5 – 168 h.

Situație care, de obicei, se produce atunci când în apele naturale se conțin cantități semnificative de substanțe cu proprietăți de captori de radicali $\cdot\text{OH}$. Valorile indicatorului cinetic ($\sum k_i \cdot S_i$) măsurat peste 2 ore de la începerea experimentului au semnalat despre realizarea unui efect de „redox-toxicitate” mai accentuat în ecosistemul natural. Parametrul capacitatea de inhibiție indică despre creșterea conținutului de substanțe captori de radicali $\cdot\text{OH}$. În raport cu referința, valorile acestui indicator s-au mărit în microcosmuri de cca 1,5-4,0 ori și erau cuprinse de limitele $(11-29) \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$. Pe durata experimentului valorile capacității de inhibiție în sistemele cu poluare indusă chiar dacă se micșorează $((9-11) \cdot 10^5 \text{ s}^{-1})$, totuși, se mențin la valori mai mari față de cele stabilite pentru sistemul de referință ($\approx 6 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$).

Pornind de la faptul că substanțele tiolice sunt cunoscute ca agenți de complexare puternici, a fost evaluată distribuția formelor de migrare ale metalelor. Astfel prin metoda de absorbție atomică au fost obținute date care arată că în microcosmuri a crescut ponderea formei coloidal-solubile în comparație cu microcosmul de referință. Pentru forma coloidal solubilă a cuprului a fost atestată o creștere de la 60 până la 80%, iar pentru fier de la 13.6 până la 20.0% [4].

Un alt fenomen înregistrat în microcosmurile studiate a fost apariția opalescenței. Astfel, în microcosmurile cu $C=1.5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ și $C=2.0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, la sfârșitul perioadei de monitorizare, a fost observată o opalescență, ce corespundea cu 9.64 mg/l SiO_2 turbiditate pentru microcosmul cu $C=1.5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ și cu 18.37 mg/l SiO_2 turbiditate pentru microcosmul cu $C=2.0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. Din turbiditatea constatată, 42.9% și, respectiv 33.3% revenea colorației apelor. Sistemele cu concentrațiile de $0.8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ și $1.0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ erau transparente. Rezultatele obținute ne sugerează că cisteina în concentrații de $1.5-2.0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ pot conduce la dezvoltarea fenomenului de „înflorire” a sistemelor chimico-biologice, așa cum sunt apele naturale.

Așadar, cercetările au demonstrat că potențialul de autopurificare a sistemului acvatic natural devine vulnerabil la concentrațiile *cisteinei* de ordinul $\geq 0.8 \cdot 10^{-4}$ M; la aceste concentrații este afectată capacitatea de autopurificare a sistemului acvatic natural, deoarece sunt consumați oxigenul și formele active ale oxigenului din ape, radicalii $\cdot\text{OH}$; fenomenul de „redox-toxicitate” cauzat de pătrunderea *cisteinei* are un caracter reversibil, deoarece sistemul de autopurificare chimico-biologic al lacului Dănceni l-a neutralizat în mai puțin de 48 ore [4-6].

Din datele prezentate în *Fig. 4* se poate constata că la adăugarea *glutitionului* în microcosmele cu ape din lacul Dănceni, sistemul de autopurificare a reacționat prin punerea în funcțiune a procesului biochimic și chimic de autopurificare. Oxidarea cu implicarea oxigenului dizolvat începe imediat și intens după adăugarea tiolului și continuă și în următoarele 24 de ore. În comparație cu Cys, gradul de saturație (GS) descrește practic dublu și constituie $\approx 30\text{-}50\%$, iar diminuarea se produce în toate sistemele, indiferent de concentrația lui inițială. În următoarele zile restabilirea saturației cu oxigen în microcosme nu are loc. Situația dată poate fi explicată prin faptul că sistemele conțineau ape de primăvară devreme (luna martie), respectiv în ape nu existau condiții suficiente pentru realizarea procesului de fotosinteză, cale importantă de asigurare cu oxigen a sistemelor acvatice naturale. Resorbția gazului din atmosferă fiind un proces fizic lent, nu putea suplini rapid deficitul de oxigen stabilit ca urmare a consumului acestuia în procesele biochimice.

Măsurarea parametrului oxidabilitatea permanganatometrică (CCO_{Mn}) a arătat că apele lacului Dănceni conțineau o încărcătură organică destul de mare, de cca 16.3 mgO/L (*Fig. 5*).

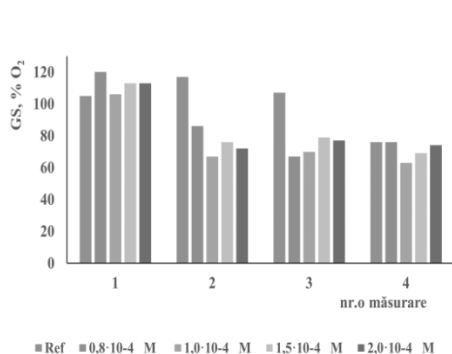


Fig. 4. Dinamica gradului de saturație cu oxigen: **1** – 0 h; **2** – 2 h; **3** – 24 h; **4** – 96 h.

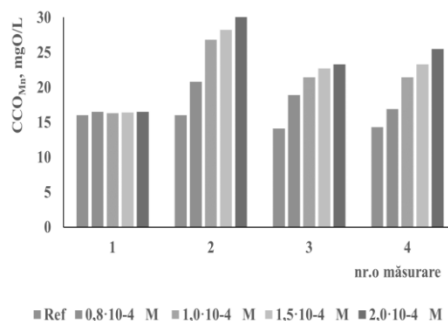


Fig. 5. Dinamica oxidabilității permanganatometrice: **1** – 0 h; **2** – 2 h; **3** – 24 h; **4** – 96 h.

Această încărcătură a crescut odată cu accederea *glutitionmului*. Se atestă o majorare a parametrului de la 1.3 (20.8 mgO/L) până la 1.8 ori (30.2 mgO/L), creștere care este

corelată cu majorarea concentrațiilor de poluant în sisteme. Fenomenul de poluare cu substanțe organice este atenuat de sistemul de autopurificare al obiectului acvatic în primele 24 de ore. Astfel, valoarea CCO_{Mn} a poluării s-a diminuat de la 1.1 ori până la 1.3 ori față de valoarea stabilită la accesarea *glutationului*. După 24 h, limitele de variație ale parametrului sunt 18.9-23.5 mgO/L și acestea ulterior nu se modifică esențial ceea ce arată că transformarea componenții de natură organică practic nu mai are loc.

Măsurările preliminare au relevat că procesele de oxidare cu participarea radicalilor $\cdot OH$ decurg la un nivel moderat. Valoarea cantitativă a indicatorului de monitorizare, capacitatea de inhibiție ($\sum k_i \cdot S_i$), are o medie de $4 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ (Fig.6). După 2 ore de la adăugarea *tiolului*, valorile capacității de inhibiție au semnalat despre producerea unei poluări mai accentuate ($(6.7-14.2) \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$) a sistemului natural.

În raport cu referința, în microcosmuri s-a înregistrat o creștere a conținutului de substanțe captori de radicali $\cdot OH$ de la 1.5 până la 3.6 ori mai mare. La atingerea timpului de 24 ore de la începerea experimentului cantitățile de substanțe captori de radicali au descrescut, exceptând sistemul cu concentrația inițială a *glutationului* de $0.8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. În următoarea perioadă a monitorizării nu au fost observate fluctuații importante ale indicatorului, decât la referință și la sistemul cu concentrația inițială a *glutationului* $2.0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, și anume creșterea valorii parametrului ceea ce înseamnă că în sisteme a avut loc o poluare secundară.

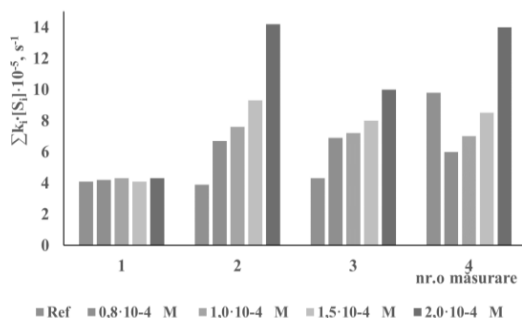


Fig. 6. Dinamica capacității de inhibiție în microcosme:

1 – 0 h; 2 – 2 h; 3 – 24 h; 4 – 96 h.

Cu referire la răspunsul sistemului de autopurificare a apelor lacului Dănceni la poluarea cu *glutationul* se pot deduce următoarele concluzii: tiolul afectează capacitatea de autopurificare a sistemului acvatic natural, micșorând-o, deoarece consumă atât oxigenul dizolvat, cât și formele active ale oxigenului din ape, așa ca radicalii $\cdot OH$; pătrunderea în apele naturale a *glutationului* este atenuată de sistemul natural, atât prin procese biochimice, cât și chimice, oxidarea cu radicalii $\cdot OH$ timp de 24 h; situația de „redox-toxicitate” în apele naturale poate să se dezvolte atunci când fluxul de *glutation* în obiectele acvatice atinge concentrații de peste $0.8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, dar aceasta are un caracter reversibil [6-7].

Evaluarea răspunsului sistemului de autopurificare a apelor naturale la poluarea cu derivați din complexul vitaminelor B

Datele obținute pe sisteme model cu privire la procesele de autopurificare chimice au scos în evidență faptul că, la valorile tipice ale pH-ului apelor naturale, *vitamina B₆* se oxidează cu oxigenul dizolvat, iar *vitamina B₉* este stabilă, nu este susceptibilă la acțiunea oxidantului nici chiar în prezența catalizatorului [3]. Evoluția datelor cu privire la gradul de saturație cu oxigen (GS) demonstrează că la pătrunderea *vitaminei B₆* în apele de lac, sistemul de autopurificare a acestuia a reacționat intens, antrenând în eliminarea poluării procesul biochimic și chimic de autopurificare (Fig. 7a). Gradul de saturație în microcosmele cu *vitamina B₉* a descrescut cu până la 10% în primele 2 h, după care a rămas practic constant pe durata supravegherii ((Fig. 7b).

Oxidarea cu implicarea oxigenului dizolvat în microcosmurile cu *vitamina B₆* nu începe imediat după acederea poluantului, dar decurge intens în primele 24 de ore. Pe această durată de timp, se înregistrează o diminuare de cca 30% a GS în raport cu sistemul de referință, indiferent de concentrația *vitaminei B₆* (Fig. 7a). În perioada ulterioară de monitorizare conținutul oxigenului nu se modifică în sensul creșterii, menținând-se la același nivel de saturație atins după 24 h. Situația dată a fost observată și în studiile cu implicarea glutatationului.

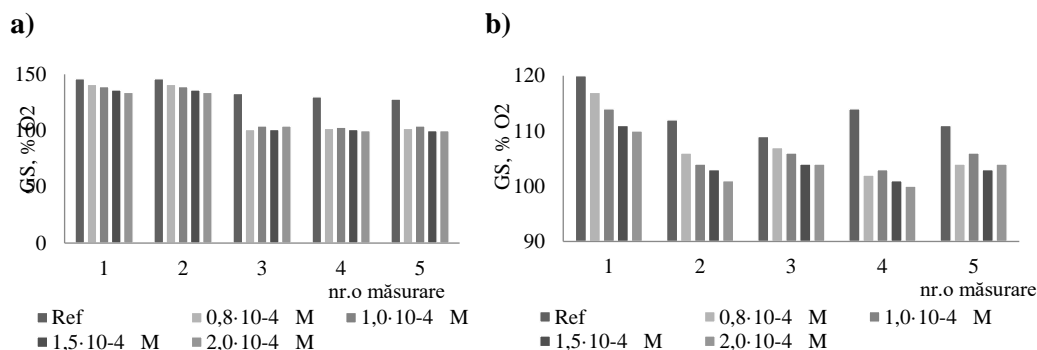


Fig. 7. Dinamica gradului de saturație cu oxigen în microscome:

a) – cu *vitamina B₆*; **b)** – cu *vitamina B₉*. 1 – 0 h; 2 – 2 h; 3 – 24 h; 4 – 48 h; 5 – 96 h.

Microcosmele cu vitaminele conțineau ape de primăvară (din luna aprilie), similar ca și cele cu glutatation (ape din luna martie). La această perioadă în ape nu existau încă condiții suficiente pentru realizarea procesului de fotosinteză, iar suplینirea, pe cale fizică, din atmosferă, este un proces lent.

Evaluarea poluării cu parametrul oxidabilitatea permanganatometrică (CCO_{Mn}) demonstrează despre realizarea poluării înalte în cazul *vitaminei B₆* (36.0-60.4 mgO/L) (Fig. 8a) și extrem de înalte pentru *vitamina B₉* (38.4-113.8 mgO/L) (Fig. 8b). Poluarea cu

vitamina B₆ a condus la o creștere de 2-3 ori a parametrului față de referință, iar *vitamina B₉* a amplificat poluarea sistemului natural de 5-14 ori mai mult.

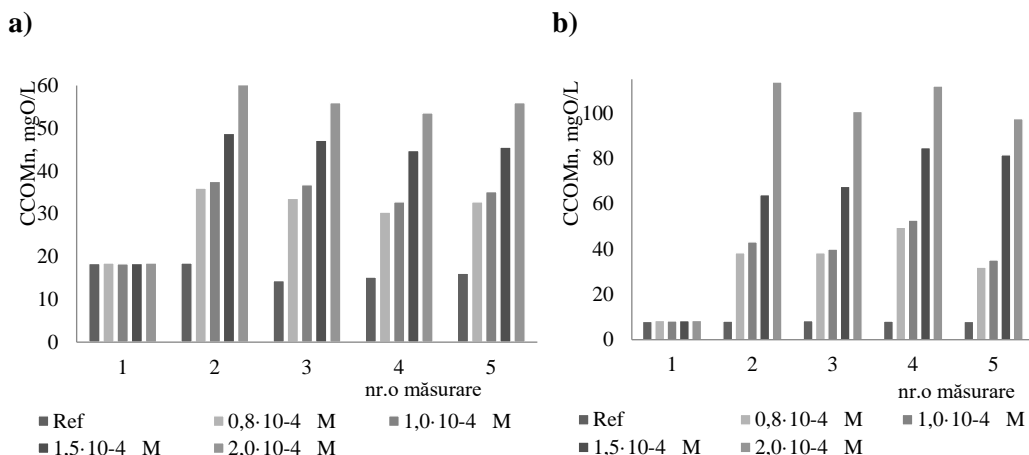


Fig. 8. Dinamica oxidabilității permanganometrice în microscopie:

a) – cu *vitamina B₆*; **b)** – cu *vitamina B₉*. **1** – 0 h; **2** – 2 h; **3** – 24 h; **4** – 48 h; **5** – 96 h.

Pe durata monitorizării valorile indicatorului CCO_{Mn} nu suferă schimbări importante, rămânând practic la același nivel al poluării produs odată cu pătrunderea vitaminelor în apa naturală, atât în sistemele cu *vitamina B₆*, cât și în cele cu *vitamina B₉*. Chiar dacă gradul de saturație cu oxigen arată că cel puțin, în primele 24 de ore, au avut loc procese cu participarea acestuia, CCO_{Mn} sugerează că procesele de oxidare cu O_2 nu au condus la mineralizarea substratului, ci doar la transformarea lui într-o altă formă organică. Astfel că fenomenul de poluare nu a fost eliminat.

Parametrul *capacitatea de inhibiție* ($\Sigma k_i \cdot S_i$) arată că apele de lac utilizate pentru formarea sistemelor de tip microcosm erau destul de poluate cu substanțe captori de radicali $\cdot OH$ (Fig. 9).

Valorile înregistrate ale capacității de inhibiție ($>10 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$) le depășeau pe cele caracteristice acestui indicator pentru apele naturale în stare normală ($< 3 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$). După accederea în apa naturală a *vitaminelor*, valorile capacității de inhibiție au arătat la realizarea unei poluări mari pentru *vitamina B₆* ($(15.1-24.2) \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$) și despre producerea unei poluări extrem de înalte de către *vitamina B₉* ($(39-224) \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$). După 24 h, și chiar în următoarele zile ale experimentului, sistemele în care a fost adăugată *vitamina B₆* rămân poluate cu captori de radicali $\cdot OH$ și înregistrează valori mai înalte chiar decât cele din momentul adăugării imediate a vitaminei. În seria cu *vitamina B₉*, peste 24 ore de la pătrunderea substanței, se atestă o descreștere semnificativă a parametrului monitorizat, practic cu un ordin ($(39.6-53.6) \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$).

Totuși, după cum arată evoluția valorilor indicatorului, procesul de autopurificare cu participarea radicalilor $\cdot OH$ este aproape inhibat după 24 h. Probabil că particulele active

care existau în sistemul natural au fost consumate și, ulterior, dat fiind faptul că nu existau posibilități de regenerare acestora, lanțul de autopurificare radicalică practic s-a întrerupt.

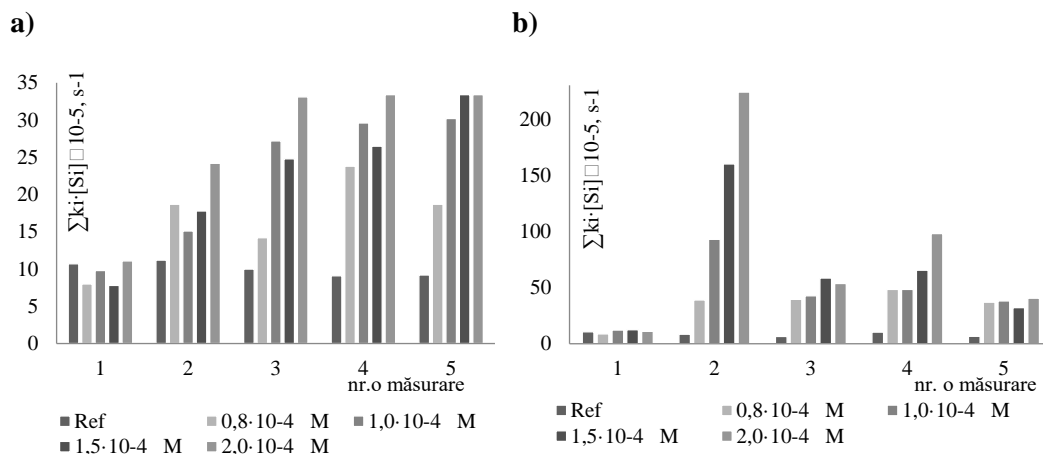


Fig. 9. Dinamica capacității de inhibiție în microcosme: **a)** – cu vitamina B_6 ; **b)** – cu vitamina B_9 . 1 – 0 h; 2 – 2 h; 3 – 24 h; 4 – 48 h; 5 – 96 h.

Cercetările au demonstrat că la poluarea cu *vitaminele complexului B*, în concentrații de peste $0.8 \cdot 10^{-4}$ M, este depășită capacitatea de autopurificare a apelor naturale. Impactul se datorează consumului, în cantități importante, de echivalenți oxidativi de către vitamine. Ca urmare a masei moleculare mari pe care o deține, *vitamina B₉* generează cantități înalte de echivalenți reducători susceptibili de a interacționa cu echivalenții oxidanți din sistemul natural, respectiv produce și un impact mai mare comparativ cu *vitamina B₆*.

Din datele prezentate în Fig. 10 se poate constata că sistemul de autopurificare a reacționat pentru a elimina poluarea provocată de *vitamina B₁₂*.

Urmărind dinamica gradului de saturație cu oxigen (GS) se poate deduce că în primele 2 de ore consumul de oxidant în procesele de oxidare nu are loc. Implicarea nesemnificativă a acestuia poate fi observată în următoarele 24, când gradul de saturație cu oxigen descrește cu mai puțin de < 10%. După 24 h conținutul de oxigen în apele ușor crește și se menține la același nivel de saturație în toate microcosmurile.

Așa cum arată măsurările pentru indicatorul oxidabilitatea permanganatometrică (CCO_{Mn}), accederea vitaminei B_{12} în microcosmuri a condus la o creștere ușoară a poluării, de până la 15% (Fig. 11). O valoare care nu pare a fi reală, comparând-o cu poluarea produsă de celelalte 2 vitamine și având în vedere că vitamina este o substanță cu masă moleculară de ordinul miilor.

Pentru a înțelege și a explica rezultatele constatate au fost efectuate măsurări ale valorilor parametrului CCO_{Mn} pentru soluțiile de vitamină cu limitele de concentrații $(0.8-2.0) \cdot 10^{-4}$

M. Ca rezultat au fost obținute valori, aproximativ egale, pentru toate sistemele (1.12 mgO/L; 1.12 mgO/L; 1.28 mgO/L; 1.68 mgO/L) și care le depășeau pe cele pentru apa distilată (0,9 mgO/L) de doar cca 2 ori.

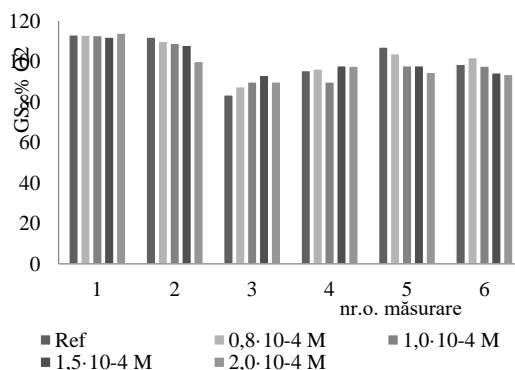


Fig. 10. Dinamica gradului de saturație cu oxigen:

1 – 0 h; 2 – 2 h; 3 – 24 h; 4 – 96 h.

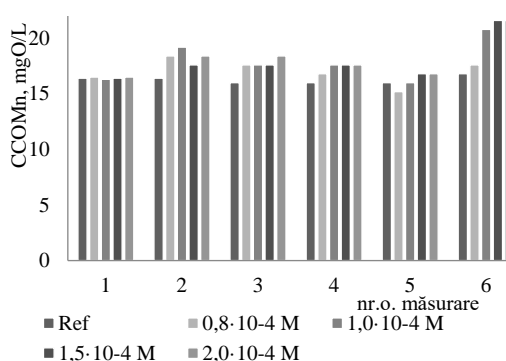


Fig. 11. Dinamica oxidabilității permanganatometrice:

1 – 0 h; 2 – 2 h; 3 – 24 h; 4 – 96 h.

Rezultatele sugerează că KMnO_4 este un oxidant slab pentru vitamină și nu poate fi folosit pentru a stabili încărcătura organică (echivalenții reducători) generați de aceasta. În următoarele ore are loc o diminuare nesemnificativă a CCO_{Mn} în comparație cu poluarea inițială constatată, dar sistemele, în raport cu referința rămân a fi ușor mai poluate.

Valorile capacității de inhibiție ($\sum k_i \cdot S_i$) măsurate după pătrunderea în apa naturală a vitaminei, nu au arătat că s-ar fi produs o poluare mai accentuată cu substanțe ce întrerup lanțul de autopurificare cu radicali liberi (Fig. 12).

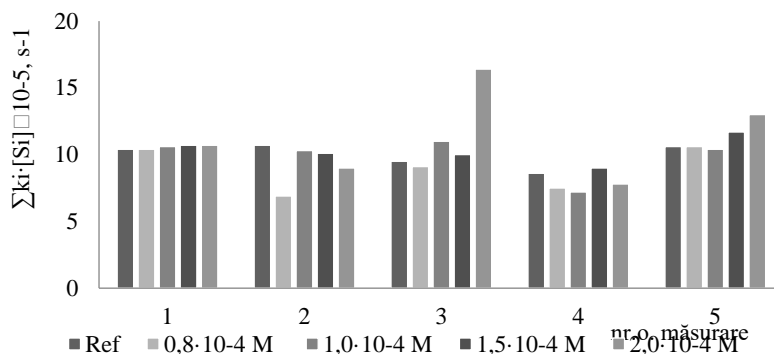


Fig. 12. Dinamica capacității de inhibiție în microscome cu vitamina B_{12} .

1 – 0 h; 2 – 2 h; 3 – 24 h; 4 – 48 h; 5 – 96 h.

Datele obținute pe sisteme model, în care concentrația vitaminei a fost în diapazonul de $(0.5-4.5) \cdot 10^{-5}$ M, au indicat că la creșterea concentrației de vitamină capacitatea de inhibiție la fel crește. Monitorizarea apelor, în microcosmuri, unde concentrația vitaminei este cu

circa un ordin mai mare demonstrează că intensitatea procesului de autopurificare cu participarea radicalilor OH rămâne practic nemodificată, este inhibat.

Poluarea apelor lacului Dănceni cu *vitamina B₁₂*, în concentrații de ordinul $(0.8-2.0) \cdot 10^{-4}$ M, conduce la depășirea capacității de autopurificare a sistemului acvatic natural. Concentrațiile de ordinul $(0.8-2.0) \cdot 10^{-4}$ M ale *vitaminei B₁₂* constituie factori declanșatori ai situației de „redox-toxicitate” în sistemele acvatice naturale.

CONCLUZII

Așadar, cercetările au demonstrat că potențialul de autopurificare al sistemului acvatic natural devine vulnerabil la concentrațiile *tiolilor* de ordinul $\geq 0.8 \cdot 10^{-4}$ M; la aceste concentrații este afectată capacitatea de autopurificare a obiectului acvatic natural, deoarece sunt consumați atât oxigenul dizolvat, cât și formele active ale oxigenului din ape, radicalii $\cdot\text{OH}$; poluarea provocată de *tioli* este atenuată de sistemul natural, dar nu este eliminată complet; fenomenul de „redox-toxicitate” cauzat de pătrunderea *tiolilor* are un caracter reversibil, deoarece sistemul de autopurificare chimico-biologic al lacului Dănceni neutralizează impactul în mai puțin de 48 ore.

Cercetările au demonstrat că la poluarea cu *vitaminele complexului B*, în concentrații de peste $0.8 \cdot 10^{-4}$ M, este depășită capacitatea de autopurificare a apelor naturale. Impactul se datorează consumului, în cantități importante, de echivalenți oxidativi de către vitamine. După încărcătura reductoare generată impactul cel mai mare este produs de către *vitamina B₁₂*, urmată de *vitamina B₉* și după care de *vitamina B₆*. Concentrațiile de ordinul $\geq 0.8 \cdot 10^{-4}$ M constituie factori declanșatori ai situației de „redox-toxicitate” în sistemele acvatice naturale.

Situațiile constatate mai sus se pot schimba în condițiile native. În aceste studii nu a fost evaluat aportul proceselor fotochimice, care sunt parte a potențialului de autopurificare chimică a oricărui sistem acvatic natural. Microcosmurile au fost menținute în ambianță de laborator, respectiv nu au fost supuse acțiunii directe a razelor solare. Iar studiile pe sisteme model au demonstrat un rol important al acestor procese în degradarea tiolilor [1, 3] și a vitaminelor [date expuse în articole din această culegere]. Procesele fotochimice sunt o cale importantă de transformare a *vitaminei B₆* și, în special, fotoliza directă. Tiolii și *vitamina B₉* înregistrează rate de fotooxidare bune prin fotoliza indusă. Pentru tioli, nu trebuie neglijată nici fotoliza directă chiar dacă viteza de transformare pe această cale este inferioară celei prin fotoliză indusă.

Un alt aspect care trebuie de avut în vedere la interpretarea rezultatelor studiului sunt concentrațiile de substanțe care au fost implicate în studiu. Dacă confruntăm aceste concentrații cu cele reale din mediul natural acvatic, atunci înțelegem că pătrunderea unor

asemenea concentrații în obiectele acvatice poate avea loc doar în cazul unei deversări de tip catastrofă tehnogenă.

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”.

Echipa de cercetare aduce mulțumiri doctorandei Carolina Grigoraș, care a contribuit la obținerea rezultatelor finale prin realizarea părții practice în ceea ce privește modelarea sistemelor studiate și determinarea parametrilor analizați.

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

1. BLONSCHI, V.; GLADCHI, V.; DUCA, Gh. *Participarea substanțelor tiolice în procese de autopurificare chimică a apelor naturale*. Chișinău: CEP USM, 2022, 138 p. ISBN 978-9975-159-45
2. LIS, A.; GLADCHI, V.; DUCA Gh. *Legități de transformare fotochimică a unor substanțe tiolice în sistemele acvatice*. Chișinău: CEP USM, 2022, 194 p. ISBN 978-9975-159-85-2
3. BLONSCHI, V.; GLADCHI, V.; LIS, A., BUNDUCHI, E. Impactul unor forme farmaceutice cu principiul activ vitaminic asupra proceselor de autopurificare chimică a apelor. În: *Patrimoniul cultural de ieri – implicații în dezvoltarea societății durabile de mâine: materialele conf. șt. intern.*, Ed. 7, 9-10 februarie 2023, 182-183. ISSN 2558-894X.
4. БОРОДАЕВ, Р.; БУНДУКИ, Е. Оценка процессов самоочищения воды Данченского водохранилища методом «Правила Нернста» в условиях модельных систем. В *сборник науч. статей "Academician Leo Berg-145: Collection of Scientific Article"*. Бендер: Eco-Tiras, 2021, 298-300. ISBN 978-9975-3404-9-6.
5. BUNDUCHI, E.; BORODAEV, R. Evaluarea capacității de autopurificare a apelor lacului Dănceni în condițiile de creștere a concentrației de cisteină. În: *Integrare prin cercetare și inovare. Conf. științ. naț. cu participare internaț. Științe ale naturii și exacte: Rezumate ale comunicărilor*, Chișinău: CEP USM, 10-11 noiembrie, 2020. 251-254.
6. BUNDUCHI, E.; BORODAEV, R.; LIS, A. Study on the impact of some local thiols on the water self-purification capacity of Danceni lake. In: *Ecological and environmental chemistry - 2022*. Ediția 7, 3-4 martie 2022, Chisinau. Chișinău: CEP USM, Vol.1, 2022, p. 79. ISBN 978-9975-159-06-7.

7. BUNDUCHI, E.; BORODAEV, R.; LIS, A. Dinamica capacității de autopurificare a apelor lacului Dănceni în prezența glutatationului. In: *Integrare prin cercetare și inovare, ”științe ale naturii și exacte”. 10-11 noiembrie 2021, Chișinău*. Chișinău: CEP USM, 2021, 140-142. ISBN 978-9975-152-48-8.
8. BORODAEV, R.; BUNDUCHI, E.; GLADCHI, V.; BLONSCHI VI. About the pollution and self-purification processes of the water of the Danceni reservoir. In: *Abstr. The 12th International Conference on Environmental Engineering an Management: Circular Economy and Sustainability, Iasi, Romania, 13-16 September 2023*. Iasi: Ecozone Publishing House, 2023, 241-242. ISSN 2457-7049, ISSN-L 2457-7049.