

**ȘCOALA DOCTORALĂ ȘTIINȚE BIOLOGICE, GEONOMICE, CHIMICE
ȘI TEHNOLOGICE DIN CADRUL CONSORTIULUI NAȚIONAL
ADMINISTRAT DE UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA**

Cu titlu de manuscris

C.Z.U: 504.064:574.58(478)(043.2)

IVANOVA ANASTASIA

**POLUANȚII ORGANICI PERSISTENȚI ÎN ECOSISTEMELE
ACVATICE ALE REPUBLICII MOLDOVA**

166.01. Ecologie

Teză de doctor în științe biologice

Conducător științific

Zubcov Elena, membru corespondent al AȘM,
profesor cercetător, doctor habilitat în științe
biologice

Autor

CHIȘINĂU, 2022

© Ivanova Anastasia, 2022

CUPRINS

ADNOTARE	5
LISTA FIGURILOR	8
LISTA TABELELOR	10
LISTA ABREVIERILOR ȘI PRESCURTĂRILOR	11
INTRODUCERE	12
1 POLUANȚII ORGANICI PERSISTENȚI ÎN MEDIUL ACVATIC	17
1.1 Caracteristica poluanților organici persistenți	17
1.2 Surse de poluare, persistență și transformare a poluanților organici persistenți	25
1.3 Migrația și acumularea poluanților organici persistenți în ecosisteme acvatice	32
1.4 Problema poluanților organici persistenți în ecosistemele acvatice	35
Concluzii la capitol 1	41
2 ECOSISTEMELE ACVATICE INVESTIGATE	43
2.1 Obiectele de studiu	43
2.2 Prelevarea probelor	49
Concluzii la capitol 2	51
3 METODOLOGIA ȘI TEHNICILE DE CERCETARE	52
3.1 Caracteristica tehnicilor analitice utilizate	52
3.2 Proceduri analitice	54
3.3 Asigurarea și controlul calității	59
Concluzii la capitol 3	60
4 POLUANȚII ORGANICI PERSISTENȚI ÎN ECOSISTEMELE ACVATICE ALE REPUBLICII MOLDOVA	61
4.1 Pesticidele organoclorurate în apele ecosistemelor fl. Nistru și r. Prut	61
4.2 Hidrocarburile aromatice policiclice în apele ecosistemelor fl. Nistru și r. Prut	66
4.3 Poluanții organici persistenți în depunerile subacvatice ale ecosistemelor fl. Nistru și r. Prut	71
4.3.1 Pesticidele organoclorurate în depunerile subacvatice	72

4.3.2 Bifenilii policlorurați (BPC) și difenileterii polibromurați (DEPB) în depunerile subacvatice	86
4.4 Evaluarea stării ecologice a depunerilor subacvatice	95
4.5 Acumularea unor pesticide organoclorurate în peștii din fl. Nistru	101
Concluzii la capitol 4	105
CONCLUZII GENERALE	108
RECOMANDĂRI	109
BIBLIOGRAFIE	110
ANEXE	136
ANEXA 1. Locurile de prelevare probelor de apă și depuneri subacvatice.	137
ANEXA 2. Compușii nativi utilizați în calitate de standarde de referință.	138
ANEXA 3. Compușii cu marcarea izotopică ^{13}C utilizați în calitate de standarde interne și standarde de recuperare.	139
ANEXA 4. Proprietățile fizico-chimice ale compușilor selectați pentru studiu.	140
ANEXA 5. Proprietățile fizico-chimice ale DEPB selectați.	141
ANEXA 6. Coeficienții corelației (Spearman) obținuți în urma analizei statistice.	142
ANEXA 7. Raportul congenerilor BPC grupate după numărul de atomi de clor în probele de depuneri din ecosistemele investigate.	143
ANEXA 8. Actul de implementare a Ghidului metodologic	145
DECLARAȚIA PRIVIND ASUMAREA RĂSPUNDERII	146
CV-ul AUTORULUI	147

ADNOTARE

Ivanova Anastasia „Poluanții organici persistenti în ecosistemele acvatice ale Republicii Moldova”. Teză de doctor în științe biologice, Chișinău, 2022.

Structura tezei. Teza include adnotare, introducere, patru capitole, concluzii generale și recomandări, referințe bibliografice care includ 290 surse. Materialul ilustrativ cuprinde 59 figuri, 10 tabele și 8 anexe, volumul total al lucrării constituie 148 pagini. Rezultatele obținute sunt publicate în 13 lucrări științifice.

Cuvinte-cheie: poluanți organici persistenti, ecosistem acvatic, Nistru, Prut.

Domeniu de studiu: 166.01. Ecologie.

Scopul tezei constă în investigarea poluanților organici persistenti și proceselor de acumulare a lor în unele componente ale ecosistemelor acvatice ale fluviului Nistru și râului Prut prin implementarea metodelor, tehnicilor moderne de laborator și echipamentului analitic performant.

Obiectivele de cercetare: Studiul, testarea și implementarea metodelor analitice moderne pentru determinarea poluanților organici persistenti în componentele ecosistemelor acvatice, conform standardelor și metodelor internaționale; determinarea dinamicii conținutului pesticidelor organoclorurate și altor POP în apele ecosistemelor acvatice transfrontaliere în limitele Republicii Moldova; stabilirea nivelului de acumulare în depunerile subacvatice a reziduurilor de pesticide organoclorurate, bifenili policlorurați și difenileteri polibromurați, estimarea calității ecologice a depunerilor acvatice după conținutul POP; precizarea aspectelor metodologice privind determinarea pesticidelor în țesuturile de pești și analiza lor în mușchii corpului, ficat și gonade la 2 specii cu diferit tip de nutriție (bentofagi și răpitori).

Noutatea și originalitatea științifică constă în stabilirea dinamicii conținutului reziduurilor de $\sum_4\text{HCH}$, $\sum_6\text{DDT}$, $\sum\text{HAP}$ în apele, depunerile subacvatice și țesuturile de pești din ecosistemele acvatice transfrontaliere, descifrarea migrației acestor substanțe în timp și spațiu fiind temeiul pentru dezvoltarea teoriei funcționării ecosistemelor acvatice. În premieră, au fost stabilite unele legități de acumulare a $\sum_{20}\text{BPC}$ și $\sum_{34}\text{DEPB}$ în depunerile subacvatice și evaluată starea ecologică a acestora după conținutul POP. Prin ajustarea, implementarea tehnicilor și instrumentului analitic performant a fost determinat nivelul POP în țesuturile a 2 specii de pești.

Problema științifică soluționată constă în fundamentarea științifică a monitoringului complex al migrației POP în ecosistemele acvatice transfrontaliere ale Republicii Moldova, prin implementarea tehnicilor și echipamentului analitic de performanță care permit evidențierea reziduurilor acestor poluanți în mediul acvatic, ceea ce va contribui la dezvoltarea aspectelor teoretice ale funcționării ecosistemelor acvatice.

Semnificația teoretică. Metodele testate, tehnicile analitice performante implementat în cercetare, aprobat în Republica Moldova și Suedia, au permis obținerea rezultatelor veridice și stabilirea unor legități privind acumularea și migrația POP, a reziduurilor formate în procesul transformării acestora în depunerile subacvatice și materialul biologic.

Valoarea aplicativă. Rezultatele testării tehnicilor de analiză a POP în componentele ecosistemelor acvatice contribuie la dezvoltarea bazei metodologice a studiilor ecotoxicologice. Rezultatele privind conținutul POP sunt valoroase pentru estimarea calității apelor de suprafață și a stării ecologice a depunerilor subacvatice.

Implementarea rezultatelor științifice. Rezultatele cercetărilor privind starea ecosistemelor acvatice prezintă interes pentru Ministerul Mediului și agențiile subordonate. Ele sunt implementate la Universitatea ”Dunărea de Jos” din Galați. Rezultatele au devenit parte componentă a 2 proiecte internaționale (BSB27 MONITOX, BSB165 HydroEcoNex) și a 1 proiect național în cadrul Programului de Stat 2020-2023 (20.80009.7007.06 AQUABIO).

АННОТАЦИЯ

Иванова Анастасия „Стойкие органические загрязнители в водных экосистемах Республики Молдова”. Диссертация на соискание ученой степени доктора биологических наук, Кишинэу, 2022

Структура работы: введение, 4 главы, общие выводы и рекомендации, библиографию, включающую 290 источников, 59 рисунков, 10 таблиц, 8 приложений, 148 страниц. Результаты исследований опубликованы в 13 научных работах.

Ключевые слова: стойкие органические загрязнители, экосистема, Днестр, Прут.

Область исследования: 166.01. Экология.

Цель работы: состоит в исследовании стойких органических загрязнителей (СОЗ) и процессов их накопления в отдельных компонентах водных экосистем рек Днестр и Прут с применением современных методов, и современного аналитического оборудования.

Задачи: тестирование и внедрение современных аналитических методов определения СОЗ в водных экосистемах соответствие с международными стандартами и методиками; определение динамики содержания хлорорганических пестицидов и других СОЗ в трансграничных водных экосистемах Молдовы; исследование накопления СОЗ в донных отложениях и экологическая оценка их состояния по содержанию СОЗ; уточнение методических аспектов и определение пестицидов в тканях рыб.

Научная новизна и оригинальность работы заключается в определении динамики концентрации $\sum_4\text{ГХЦГ}$, $\sum_6\text{ДДТ}$, ПАУ в воде, донных отложениях и тканях рыб Днестра, его притоков Реут и Бык, реки, Прута. Оценка миграции СОЗ во времени и пространстве является важным звеном развития теории функционирования водных экосистем в современных условиях. Впервые определены и установлены отдельные закономерности накопления в донных отложениях $\sum_{20}\text{ПХБ}$ и $\sum_{34}\text{ПБДЭ}$ и дана их экологическая оценка по содержанию СОЗ. Путем тестирования, уточнения и внедрения современных методик и оборудования получены материалы о динамике содержания, миграции и накоплении стойких хлорорганических пестицидов в мышцах тела, печени и гонадах 2-х видов рыб. Полученные результаты имеют теоретическое значение для проведения комплексного мониторинга и расширения знаний функционирования водных экосистем.

Научное направление, которому служат результаты диссертации, состоит в научном обосновании проведения комплексного мониторинга миграции СОЗ путем внедрения современных методов и оборудования, дающие новые знания о состоянии экосистем, необходимых для развития теории водных экосистем и снижения риска воздействия СОЗ.

Теоретическая значимость диссертации состоит в получении новых знаний по исследованию СОЗ в компонентах водных экосистем путем внедрения современных методов (методики и оборудование, тестированные в Швеции и Молдове), установленных закономерностях накопления и миграции СОЗ.

Прикладная ценность работы. Результаты тестирования и апробации методик анализа СОЗ в компонентах водных экосистем способствуют развитию методологической базы экотоксикологических исследований. Результаты исследований содержания СОЗ важны при оценке качества поверхностных вод и экологического состояния донных отложений.

Внедрение научных достижений. Результаты исследований состояния водных экосистем представляют интерес для Министерства Окружающей Среды и подведомственных ведомств. Они внедрены в учебный процесс в университете «Dunărea de Jos» в Галац. Результаты являются частью 2 международных проекта (BSB27 MONITOX, BSB165 HydroEcoNex) и 1 национального проекта в рамках Государственной программы 2020-2023 (20.80009.7007.06 AQUABIO).

ANNOTATION

Ivanova Anastasia „Persistent organic pollutants in the aquatic ecosystems of the Republic of Moldova”, PhD thesis in biological sciences, Chisinau, 2022

Structure of the thesis. The thesis consists of introduction, four chapters, conclusions and recommendations, bibliography (290 titles), 59 figures, 10 tables, 8 annexes, 148 pages. The obtained results were published in 13 scientific papers.

Keywords: persistent organic pollutants, aquatic ecosystem, Dniester River, Prut River.

Field of investigation: 166.01. Ecology.

The purpose of the research consists in investigation of persistent organic pollutants and their accumulation processes in some components of the aquatic ecosystems of the Dniester River and the Prut River by implementing modern methods, laboratory techniques and high-performance analytical equipment.

Objectives of the thesis: study, testing and implementation of modern analytical methods for the POP determination in the components of aquatic ecosystems according to international standards and methods; determining the dynamics of the content of organochlorine pesticides and other POPs in the waters of transboundary aquatic ecosystems within the limits of the Republic of Moldova; establishing the level of POPs accumulation in the sediments and estimating the ecological quality of the sediments according to the POP content; specifying the methodological aspects regarding the determination of pesticides in fish tissues.

Scientific novelty and originality consists of establishing the dynamics of the residue content of $\sum_4\text{HCH}$, $\sum_6\text{DDT}$, $\sum\text{HAP}$ in water, sediments and fish tissues in transboundary aquatic ecosystems; determination of the migration of these substances in time and space being the basis for the development of the theory of the functioning of aquatic ecosystems in the current conditions. For the first time, some legitimacies of accumulation in the sediments of the industrial compounds $\sum_{20}\text{BPC}$ and $\sum_{34}\text{DEPB}$ were determined and established; the ecological status of the sediments was evaluated according to several ecological guidelines on POPs content. By adjustment, specifying and implementing high-performance techniques and equipment, results were obtained on the level of accumulation of persistent organochlorine pesticides in the muscles of the body, liver and gonads in 2 species of fish. The investigations and the results obtained expand the knowledge regarding the complex monitoring of the functioning of the aquatic ecosystems.

The solved scientific problem consists in the scientific argumentation of the migration of POPs in the aquatic ecosystems of the Republic of Moldova, which led to highlight the importance of POPs investigations on the pollution of aquatic components.

The theoretical significance. The tested methods, and high-performance equipment implemented in research, approved in Sweden and Moldova allowed to obtain results on accumulation and migration of POPs, including forms of transformation, are theoretical points in the development of ecological science of the functioning of aquatic ecosystems and their complex monitoring.

The applicative value of the work. The results of testing POP analysis techniques in the components of aquatic ecosystems contribute to the development of the methodological basis of ecotoxicological studies. The results on the POP content are valuable for estimating surface water quality and the ecological status of sediments.

Implementation of scientific results. The results of research on the state of aquatic ecosystems are of interest to the Ministry of Environment and subordinate agencies. They are implemented at the "Dunărea de Jos" University of Galați. The results became part of 2 international projects (BSB27 MONITOX, BSB165 HydroEcoNex) and 1 national project on the State Program 2020-2023 (20.80009.7007.06 AQUABIO).

LISTA FIGURILOR

Fig. 1.1	Structura chimică a compușilor p,p'-DDT și o,p'-DDT.	19
Fig. 1.2.	Structura și configurația a celor opt izomeri ai hexaclorociclohexanului.	21
Fig. 1.3.	Structura chimică a hexaclorbenzenului.	22
Fig. 1.4.	Structura chimică generală a bifenililor policlorurați.	22
Fig. 1.5.	Structura chimică generală a difenileterilor polibromurați.	24
Fig. 1.6.	Structura chimică a HAP, exemplu: a) naftalină, b) antracen.	24
Fig. 1.7.	Schema procesului de transformare a compusului p,p'-DDT cu formarea produșilor p,p'-DDE și p,p'-DDD.	27
Fig. 1.8.	Valorile medii ale DDT (ng/g m.usc.) pe exemplu ecosistemului Lacului Kariba în Zimbabwe.	35
Fig. 2.1.	Harta bazinului hidrografic a fluviului Nistru.	43
Fig. 2.2.	Districtul bazinului hidrografic Nistru și districtul bazinului hidrografic Dunărea-Prut și Marea Neagră .	44
Fig. 2.3.	Schema locurilor de colectare a probelor de apă și depunerilor subacvatice.	49
Fig. 2.4.	Colectarea depunerilor cu ajutorul benei Ekman (a), uscarea probelor (b), mărunțirea probelor cu ajutorul morii de laborator Pulverisette® 2, Fritsch (c).	50
Fig. 2.5.	<i>Abramis brama</i> L. și <i>Perca fluviatilis</i> L. utilizați pentru analiza nivelului de acumulare a pesticidelor.	51
Fig. 3.1.	Diagrama procesului cromatografiei gazoase.	53
Fig. 3.2.	Imaginea unității GC-MS, model "Agilent 8860 GC System" cuplat cu "5977B MS Detector"	54
Fig. 3.3.	Schemă analitică utilizată în procesul cercetării.	55
Fig. 3.4.	Etapele și accesoriile de laborator pentru extracția și analiza probelor de apă.	55
Fig. 3.5.	Curba de calibrare pe exemplu unui pesticid analizat β-HCH – a. Cromatograme: b - proba de apă din râul Prut; c – soluția standard în hexan; d – două cromatograme menționate suprapuse pentru comparație.	56
Fig. 3.6.	Procesul de extracție probelor de depuneri: extracția Soxhlet (a), purificarea și concentrarea extractelor (b, c, d). Analiza extractelor cu ajutorul cromatografului gazos cuplat cu mass-detector (e).	57
Fig. 3.7.	Procedura de extracție a compușilor organici persistenti și curățire a extractelor din probele de pești: a – omogenizarea cu solvenții, b – separarea fracțiilor, c – dezintegrarea lipidelor cu acid sulfuric, d – purificarea extractelor pe coloană cu silica gel.	58
Fig. 3.8.	Macro Analizator TruMac CNS pentru determinare simultană a conținutului de carbon, azot și sulf în probe solide.	59
Fig. 4.1.	Concentrația γ-HCH în probele de apă din fl. Nistru, anii 2016-2020.	62
Fig. 4.2.	Concentrația γ-HCH în apele de apă din r. Prut, anii 2016-2020.	63
Fig. 4.3.	Pesticidul DDT și produșii lui de transformare în apele fl. Nistru, anii 2016-2020.	64
Fig. 4.4.	Pesticidul DDT și produșii lui de transformare în apele r. Prut, anii 2016-2020.	65
Fig. 4.5.	Compoziția hidrocarburilor aromatice policiclice depistate în probele de apă din fluviul Nistru.	68
Fig. 4.6.	Valorile concentrațiilor ale Σ ₈ HAP în probele de apă din râul Prut.	69
Fig. 4.7.	Compoziția HAP în probele de apă din râul Prut.	69
Fig. 4.8.	Dinamica Σ ₄ HCH în depunerile subacvatice ale fl. Nistru, ng/g m.usc.	72
Fig. 4.9.	Dinamica Σ ₄ HCH în depunerile subacvatice ale r. Prut, ng/g m.usc.	73
Fig. 4.10.	Raportul între concentrațiile ale Σ ₄ HCH și conținutul de carbon organic total (TOC) în depunerile subacvatice ale fl. Nistru și r. Prut.	73
Fig. 4.11.	Dinamica Σ ₄ HCH în depunerile subacvatice ale r. Răut, ng/g m.usc.	74
Fig. 4.12.	Dinamica Σ ₄ HCH în depunerile subacvatice aler. Bâc, ng/g m.usc.	75

Fig. 4.13.	Raportul între α -HCH și β -HCH în depunerile subacvatice ale fl. Nistru și r. Prut, ng/g m.usc.	76
Fig. 4.14.	Raportul între α -HCH și β -HCH în depunerile subacvatice ale r. Răut și r. Bâc, ng/g m.usc.	76
Fig. 4.15.	Dinamica Σ_6 DDT în depunerile subacvatice ale fl. Nistru, ng/g m.usc.	77
Fig. 4.16.	Dinamica Σ_6 DDT în depunerile subacvatice ale r. Prut, ng/g m.usc.	78
Fig. 4.17.	Raportul dintre concentrațiile Σ_6 DDT și conținutul de carbon organic total (TOC) în depunerile subacvatice ale fl. Nistru și r. Prut.	79
Fig. 4.18.	Corelația între concentrațiile ale Σ_6 DDT și Σ_4 HCH în depunerile subacvatice ale fl. Nistru ($r=0,91$) și r. Prut ($r=0,70$).	79
Fig. 4.19.	Dinamica Σ_6 DDT în depunerile subacvatice ale r. Răut și r. Bâc, ng/g m.usc.	80
Fig. 4.20.	Raportul dintre compușii DDT în depunerile subacvatice ale fl. Nistru.	81
Fig. 4.21.	Raportul dintre compușii DDT în depunerile subacvatice ale r. Prut.	81
Fig. 4.22.	Raportul dintre compușii DDT în depunerile subacvatice ale r. Răut.	83
Fig. 4.23.	Raportul dintre compușii DDT în depunerile subacvatice ale r. Bâc.	83
Fig. 4.24.	Concentrațiile HCB în depunerile subacvatice ale fl. Nistru.	84
Fig. 4.25.	Corelația dintre concentrațiile HCB în depunerile subacvatice ale fl. Nistru și conținutul de TOC total ($r=0,81$).	84
Fig. 4.26.	Concentrațiile HCB în depunerile subacvatice ale r.Prut.	85
Fig. 4.27.	Concentrațiile HCB în depunerile subacvatice ale r. Răut.	85
Fig. 4.28.	Concentrațiile HCB în depunerile subacvatice ale r. Bâc.	86
Fig. 4.29.	Concentrații Σ_{16} BPC în depunerile subacvatice ale fl. Nistru.	87
Fig. 4.30.	Concentrații Σ_{16} BPC în depunerile subacvatice ale r. Prut.	87
Fig. 4.31.	Concentrații Σ_{16} BPC în depunerile subacvatice ale r. Răut.	88
Fig. 4.32.	Concentrații Σ_{16} BPC în depunerile subacvatice ale r. Bâc.	88
Fig. 4.33.	Raportul dintre congenerii BPC în depunerile subacvatice ale din fl. Nistru.	89
Fig. 4.34.	Raportul dintre congenerii BPC în depunerile subacvatice ale din r. Prut.	90
Fig. 4.35.	Raportul dintre congenerii BPC în depunerile subacvatice ale din r. Răut.	90
Fig. 4.36.	Raportul dintre congenerii BPC în depunerile subacvatice ale din r. Bâc.	91
Fig. 4.37.	Corelația dintre concentrațiile Σ_{16} BPC în depunerile subacvatice ale fl. Nistru și TOC ($r=0,81$).	92
Fig. 4.38.	Plătică (<i>Abramis brama</i> L.) și biban (<i>Perca fluviatilis</i> L.).	102

LISTA TABELELOR

Tabelul 1.1.	Lista compușilor incluși în Convenția de la Stockholm.	18
Tabelul 1.2.	Lista compușilor BPC propuși de către Organizația Mondială a Sănătății și valorile factorului de echivalența toxică (TEF) calculați pentru mamifere, păsări și pești	23
Tabelul 1.3.	HAP incluși în lista compușilor de prioritate de către EPA SUA, și clasificate după IARC.	24
Tabelul 1.4.	Cerințele de calitate a mediului pentru apele de suprafață.	37
Tabelul 1.5.	Concentrațiile de ΣHCH și ΣDDT (ng/g m.usc.) în depunerile subacvatice din deferite fluvii, râuri, delte și estuare din lume.	39
Tabelul 1.6.	Concentrațiile de ΣBPC, HCB și ΣDEPB (ng/g m.usc.) în depunerile subacvatice din diferite fluvii, râuri, delte și golfuri din regiunea Mării Negre.	40
Tabelul 4.1.	Estimarea riscurilor potențiale conform Ghidului canadian pentru calitatea depunerilor subacvatice.	97
Tabelul 4.2.	Sistemul de clasificare pentru poluanții în depuneri subacvatice conform Ghidului norvegian de calitate pentru apă, sedimente și biotă, și valori de concentrații exprimate în ng/g de m. usc.	98
Tabelul 4.3.	Clasificarea depunerilor în râuri din Moldova conform standardelor norvegiene de calitate pentru mediu.	99
Tabelul 4.4.	Parametrii biometrici și valorile medii ale pesticidelor organoclorurate (ng/g de masa umedă) în țesuturi și organe ale peștilor din fl. Nistru (sectorul inferior în hotarele R. Moldova).	103

LISTA ABREVIERILOR ȘI PRESCURTĂRILOR

POP – poluanți organici persistenti
DDT – diclorodifeniltricloroetan
DDE – diclorodifenildicloroetilenă
DDD – diclorodifenildicloroetan
HCH – hexaclorociclohexan
HCB – hexaclorobenzen
BPC – bifenili policlorurați
BC – bifenil clorurat
DEPB – difenileteri polibromurați
DEB – difenileter bromurat
POC – pesticide organoclorurate
TEF – factor de echivalență toxică
CMA – concentrația maximă admisibilă
SHS – Serviciul Hidrometeorologic de Stat
EPA – Environmental Protection Agency
TOC – conținutul de carbon organic total
m.usc. – masa uscată
m.um. – masa umedă
n.d. – nu a fost depistat
n.a. – nu a fost analizat
LDD – limita de detecție
LDC – limita de cuantificare

INTRODUCERE

Actualitatea și importanța temei abordate. Poluarea chimică a mediului este recunoscută ca o amenințare globală majoră directă pentru sănătatea umană. La Forul Societății de Toxicologie și Chimie de Mediu (SETAC) din 2019 a fost făcută o analiză a celor mai stringente probleme abordate în domeniul de cercetare, cauzate de impactul substanțelor chimice în special a celor organice (pesticide, dioxine, benzopireni, droguri, substanțe farmaceutice). Au fost identificate 40 cele mai importante probleme, dintre care peste 70% se referă la poluarea și degradarea resurselor de ape dulci. Documentele ONU, rezoluția SETAC, împreună cu Directiva Cadru privind Apa 60/2000/EC, prevăd necesitatea și actualitatea investigațiilor privind descifrarea proceselor de funcționare a ecosistemelor și elaborarea biotehnologiilor de estimare și valorificare durabilă a resurselor acvatice (Fairbrother et al., 2019). Degradarea ecosistemelor acvatice reprezintă, de fapt, eșecul societății. Programele comunitare conțin 4 direcții prioritare de cercetare și inovare; una dintre care este valorificarea durabilă a resurselor oceanice și degradarea și diminuarea resurselor de ape dulcicole. Platforma Interguvernamentală privind Biodiversitatea și Serviciile Ecosistemelor (IPBES), prin Raportul pentru 2019, au raportat scăderi fără precedent a numărului de specii și accelerarea ratelor de extincție la nivel global.

Astfel, importanța și necesitatea cercetărilor privind circuitul, biomigrația, bioacumularea, bioamplificarea și biodegradarea substanțelor organice persistente și toxice, impactul substanțelor periculoase asupra organismelor acvatice și a funcționării ecosistemelor constituie o abordare-cheie pentru rezolvarea problemelor de gestionare a mediului acvatic.

Conștientizarea riscurilor pe care le pot prezenta substanțele chimice xenobiotice a crescut în a două jumătăți a secolului trecut. În prezent, se știe că mai mulți compuși organici halogenați sunt în majoritatea sa persistente, toxice și bioacumulative, iar producția și utilizarea lor este interzisă sau restricționată în prezent (Stockholm Convention, 2001a). Acești compuși au fost grupați și numiți poluanții organici persistenti sau POP.

Substanțe toxice ajung în ecosisteme prin descărcări și scurgeri ale produșilor industriali, celor agricole și deșeurile de pe teritoriile urbanizate și traseele de transport cât și cu apele industriale și menajere insuficient epurate, și de asemenea prin deversări accidentale dar și prin ciclul global de poluare la distanțe mari cu curenții atmosferici și acvatici. Unii din ei, cum sunt pesticide organoclorurate și bifenilii policlorurați (BPC), se acumulează în depunerile subacvatice și în lanțul trofic al hidrobionților inclusiv în pești (bioacumulare și biomagnificare).

Poluanții organici persistenți (POP) prezintă o amenințare serioasă atât pentru mediul ambiant, cât și pentru sănătatea umană, fiind greu degradabili și toxici. Cu toate că majoritatea compușilor organoclorurați care fac parte din POP au fost interziși încă din anii '70 ai sec. XX, efectele lor nefaste se manifestă și în prezent.

Monitoringul migrației, răspândirii și acumulării pesticidelor, în special, a celor cloroorganice, în mediul acvatic și în organismele acvatice este actual în toată lumea. Investigațiile toxicologice au avut un îmbold foarte mare începând cu anii '70 al secolului trecut, atunci au apărut primele lucrări monografice privind descifrarea influenței compușilor cloroorganici asupra stării ecosistemelor și sănătății ale omului, pe exemplu pesticidului diclorodifeniltricloroetan (DDT). Dezvoltarea metodelor noi de înaltă sensibilitate (cromatografie gazoasă, preparate marcate cu izotopi ai C și alt.) în prezent permite descifrarea ciclului de migrație a poluanților organici în mediu acvatic inclusiv a reziduurilor substanțelor deja interzise dar care sunt prezenți în mediul de trai.

În Republica Moldova poluarea organică se consideră una din cele mai grave probleme ale mediului, iar migrația și acumularea xenobioticelor organice persistente în ecosistemele acvatice este o problemă atât științific-ecologică, cât și social-economică și, în consecință, o problemă a menținerii sănătății umane.

Instrumentele inovatoare ale tezei sunt axate pe implementarea noilor metode și echipamentului de performanță în procesul de cercetare, stabilirea situației actuale în ecosistemele acvatice, obținerea și implementarea cunoștințelor noi despre dinamica conținutului, proceselor de migrație a reziduurilor substanțelor xenobiotice, stabilirea diferitor legități ale proceselor de acumulare în mediul acvatic.

Scopul lucrării constă în investigarea poluanților organici persistenți și a proceselor de acumulare a lor în unele componente ale ecosistemelor acvatice ale fluviului Nistru și râului Prut prin implementarea metodelor, tehnicilor moderne de laborator și a echipamentului analitic performant.

Obiectivele cercetării:

- Studiul, testarea și implementarea metodelor analitice moderne pentru determinarea poluanților organici persistenți în componentele ecosistemelor acvatice, conform standardelor și metodelor internaționale;
- Determinarea dinamicii conținutului pesticidelor organoclorurate și altor POP în apele ecosistemelor acvatice transfrontaliere în limitele Republicii Moldova;

– Stabilirea nivelului de acumulare în depunerile subacvatice a reziduurilor de pesticide organoclorurate, bifenili policlorurați și difenileteri polibromurați, estimarea calității ecologice a depunerilor acvatice după conținutul POP;

– Precizarea aspectelor metodologice privind determinarea pesticidelor în țesuturile de pești și analiza lor în mușchii corpului, ficat și gonade la 2 specii cu diferit tip de nutriție (bentofag și răpitor).

Noutatea și originalitatea științifică a lucrării constă în stabilirea dinamicii conținutului reziduurilor de HCH (α -HCH, β -HCH, γ -HCH, δ -HCH), p,p'-DDT și produșii lui de transformare p,p'-DDD și p,p'-DDE, hidrocarburi aromatice policiclice (HAP) în apele, depunerile subacvatice și țesuturile de pești din ecosistemele acvatice transfrontaliere, descifrarea migrației acestor substanțe în timp și spațiu fiind temeiul pentru dezvoltarea teoriei funcționării ecosistemelor acvatice în condițiile actuale. În premieră, sunt stabilite unele legități de acumulare în depunerile subacvatice ale compușilor Σ_{20} BPC și Σ_{34} DEPB și evaluată starea ecologică a depunerilor subacvatice conform mai multor sisteme de evaluare după conținutul POP. Prin ajustarea, precizarea și implementarea tehnicilor și echipamentului performant, sunt obținute rezultatele privind nivelul de acumulare a pesticidelor organoclorurate persistente în mușchii corpului, ficatul și gonadele a 2 specii de pești. Investigațiile și rezultatele obținute extind cunoștințele privind monitoringul complex al funcționării ecosistemelor acvatice.

Rezultatele obținute care contribuie la soluționarea unei probleme științifice importante: Problema științifică soluționată constă în fundamentarea științifică a monitoringului complex al migrației poluanților organici persistenti în ecosistemele acvatice transfrontaliere ale Republicii Moldova, prin implementarea tehnicilor și echipamentului analitic de performanță care permit evidențierea reziduurilor acestor poluanți în mediul acvatic, ceea ce va contribui la dezvoltarea aspectelor teoretice ale funcționării ecosistemelor acvatice.

Semnificația teoretică: Metodele testate, tehnicile analitice performante, aprobate în Suedia și Republica Moldova, au permis obținerea rezultatelor veridice privind acumularea și migrația POP și a compușilor formați în procesul degradării și transformării acestora. Legitățile stabilite privind dependența nivelului de acumulare a POP în depunerile subacvatice de conținutul carbonului total și alți parametri fizico-chimici, au o mare importanță teoretică în dezvoltarea științei ecologice a funcționării ecosistemelor acvatice și a principiilor monitoringului lor complex.

Valoarea aplicativă: Rezultatele testării tehnicilor de analiză a POP în componentele ecosistemelor acvatice contribuie la dezvoltarea bazei metodologice a studiilor ecotoxicologice. Rezultatele privind conținutul POP sunt valoroase pentru estimarea calității apelor de suprafață și a stării ecologice a depunerilor subacvatice. Rezultatele cercetărilor privind starea ecosistemelor acvatice investigate prezintă nu doar interes științific, dar și public, inclusiv pentru Ministerul Mediului și agențiile subordonate lui, pentru studenți, masteranzi, doctoranzi, tineri cercetători și specialiști în domeniu.

Implementarea rezultatelor științifice. Rezultatele cercetărilor privind starea ecosistemelor acvatice prezintă interes pentru Ministerul Mediului și agențiile subordonate. Ele sunt implementate la Universitatea "Dunărea de Jos" din Galați. Rezultatele au devenit parte componentă a 2 proiecte internaționale (BSB27 MONITOX, BSB165 HydroEcoNex) și a 1 proiect național în cadrul Programului de Stat 2020-2023 (20.80009.7007.06 AQUABIO).

Aprobarea rezultatelor științifice. Principalele rezultate ale cercetărilor științifice, expuse în teză au fost comunicate și aprobate la diferite foruri științifice de specialitate din țară și peste hotare: Conferința Științifică a Doctoranzilor Ediția a V-a. Tendințe contemporane ale dezvoltării științei: viziuni ale tinerilor cercetători. 2016, Chișinău; The International Conference dedicated to the 70th anniversary of foundation of first research institutes of the ASM and the 55th anniversary of the inauguration of the Academy of Sciences of Moldova. March 25, 2016 Chisinau; Scientific conference of doctoral schools from UDJ GALAȚI. CSSD-UDJG 2016, Fourth Edition. România, Galați, 2nd-3th of June 2016; Scientific conference of doctoral schools from UDJ GALAȚI. CSSD-UDJG 2016, 6th Edition. România, Galați, 7th and 8th of June 2018; Conferința Științifică a Doctoranzilor: Tendințe contemporane ale dezvoltării științei: viziuni ale tinerilor cercetători, 15 iunie 2018, Chișinău, Republica Moldova; SETAC Europe 29th Annual Meeting, 26-30 May 2019, Helsinki, Finland; International Conference "Environmental Toxicants in Freshwater and Marine Ecosystems in the Black Sea Basin", September 8-11, 2020, Kavala, Greece.

Publicații la tema cercetărilor. Pe tematica tezei sunt publicate 13 lucrări științifice.

Volumul și structura tezei. Teza include adnotare, introducere, patru capitole, concluzii generale și recomandări, referințe bibliografice care includ 290 surse. Materialul ilustrativ cuprinde 59 figuri, 10 tabele și 7 anexe, volumul total al lucrării constituie 148 pagini.

Cuvinte-cheie: poluanți organici persistenti, ecosistem acvatic, Nistru, Prut.

Capitolul 1. POLUANȚII ORGANICI PERSISTENȚI ÎN MEDIUL ACVATIC. În capitol 1 este prezentată informația în urma analizei literaturii naționale și internaționale de specialitate despre problema poluanților organici persistenți în lume și în Republica Moldova. Sunt descrise surse de poluare, distribuția, transportul și proprietățile acestor compuși în mediu acvatic. Este analizată experiența națională în domeniul studiului poluanților organici persistenți. În rezultatul analizei surselor bibliografice, se poate afirma cu certitudine că pe parcursul deceniilor după interzicerea multor compuși din grupa POP ei continuă să fie depistați în componentele mediului, și în special celui acvatic, prin această afectând starea ecologică și sănătatea populației.

Capitolul 2. ECOSISTEMELE ACVATICE INVESTIGATE. Sunt descrise detaliat obiectele de studiu, fluviul Nistru și râul Prut, de asemenea și afluenții fluviului Nistru – râurile Răut și Bâc. Sunt indicate locurile de prelevare a probelor hidrochimice. Colectarea și prelucrarea materialului analitic în laborator și *in situ* s-a realizat în conformitate cu metodologia și tehnicile de laborator adaptate la standardele ISO și prin utilizarea accesoriilor și echipamentului performant.

Capitolul 3. METODOLOGIA ȘI TEHNICILE DE CERCETARE. Unul din scopul programului doctoral a fost însușire, testare și implementare a noilor metode și tehnici de laborator în procesul de cercetare. În capitolul dat detaliat sunt descrise tehnicile analitice utilizate și nemijlocit aparatajul performant de laborator testat și utilizat, care sunt publicate în ghiduri metodologice cu participarea autorului și care sunt implementate în procesul didactic și de cercetare împreună cu partenerii la Universitatea Dunărea de Jos din Galați. Sunt descrise și etapele principale de asigurare și controlul calității de cercetare în laborator.

Capitolul 4. POLUANȚII ORGANICI PERSISTENȚI ÎN ECOSISTEMELE ACVATICE ALE REPUBLICII MOLDOVA. În acest capitol sunt în detalii descrise și argumentate dinamica, sursele ale pesticidelor organoclorurate în apele ecosistemelor fluviul Nistru și râul Prut patru izomeri al HCH (α -HCH, β -HCH, γ -HCH, δ -HCH), *p,p'*-DDT și produșii lui de transformare *p,p'*-DDD și *p,p'*-DDE, endosulfan, endrină și hidrocarburile aromatice policiclice în apele fl. Nistru, lacul de acumulare Dubăsari, afluenții r. Răut r. Bâc, și r. Prut în limitele Republicii Moldova. În premieră au fost investigate pesticidele organoclorurate și compușii de transformare ale acestora, bifenilii policlorurați (BPC), și difenileterii polibromurați (DEPB) în depunerile subacvatice, evaluată starea ecologică a depunerilor subacvatice conform mai multor sisteme de evaluare după conținutul POP. Este precizată metodologia de cercetare și prezentate rezultatele acumulării pesticidelor în mușchii corpului, ficat și gonade la 2 specii de pești din fl. Nistru.

1 POLUANȚII ORGANICI PERSISTENȚI ÎN MEDIUL ACVATIC

1.1 Caracteristica poluanților organici persistenți

Poluanți organici persistenți sau POP sunt substanțe organice care au origine diferită, dar în același timp posedă câteva proprietăți comune importante: (I) sunt toxice; (II) sunt persistente; (III) sunt bioacumulative; (IV) sunt predispuse pentru migrație la distanțe mari; și (V) pot provoca efecte adverse semnificative asupra sănătății omului sau efecte asupra mediului înconjurător la distanțe mici și mari de la sursele lor (Nizzetto et al., 2010). Răspândirea pe larg a acestor substanțe practic întotdeauna este legată de activitatea umană, în special cu dezvoltarea industrială intensivă (Alharbi, Khattab, Ali, 2018).

O mare parte din POP sunt compușii organoclorurați care astăzi practic sunt interziși și nu mai sunt utilizați în majoritatea statelor lumii, precum pesticidele diclorodifeniltricloroetan (DDT) și hexaclorociclohexan (HCH sau lindan), sau compușii industriali – bifenilii policlorurați (BPC).

Problema poluării cu substanțe xenobiotice este printre cele mai actuale probleme ale mediului în Republica Moldova. A fost estimat că în perioada între anii 1950-1990, o cantitate totală de 560 mii tone de pesticide a fost utilizată în scopuri agricole în Moldova, inclusiv 22 mii tone de compuși organoclorurați (OCP). După anul 1990 utilizarea pesticidelor s-a redus dramatic de la 38 mii tone de ingrediente active în 1984 la 2,8 mii tone în anul 2000 (Cumanova, Gilca, Orlova, 2008).

S-a micșorat și cantitatea pesticidelor organoclorurate utilizate în agricultura, datorită apariției altor grupe de pesticide. Pesticidele expirate și interzise au fost acumulate și stocate în depozite care cu timpul din cauza lipsei controlului s-au transformat într-un pericol pentru mediu ambiant și sănătatea omului.

În anul 1978 în apropierea satului Cișmichioi la sudul republicii a fost organizată o înhumare a pesticidelor inutilizabile. În decursul perioadei de zece ani (1978 - 1988) aici au fost conservate 3,94 mii tone de pesticide, inclusiv 654,1 t de pesticid diclorodifeniltricloroetan (DDT) sub formă de diferite amestecuri utilizate în agricultura: DDT tehnic (cu 75% compusul parental) – 130,1 t., DDT (cu 5,5% compusul parental)-187,7 t., DDT(cu 30% compusul parental)- 318,9 t., DDT(cu 15% compusul parental)- 3,1 t., pasta DDT – 14,3 t. și 1303 tone de hexaclorociclohexan (INPOPRM, 2003).

În anul 2001 reprezentanții ai 90 de state au semnat în Stockholm un acord global numit Convenția de la Stockholm privind poluanții organici persistenți. Republica Moldova a semnat Convenția pe 23 mai, 2001 și a ratificat-o pe 19 februarie, 2004 (Stockholm Convention, 2001b). Scopul acestei convenții constă în protecția sănătății publice și mediului împotriva chimicalelor organice persistente. Acordul abordează modul în care statele membre ar trebui să ia măsuri referitoare la diverse probleme legate de substanțele chimice organice persistente.

În anii următori statele membre au elaborat planuri de acțiune care includ informații privind nivelurile de poluanți și a modalității de informare a publicului despre convenție, despre riscurile potențiale pe care le prezintă substanțele chimice, sursele și compușii de înlocuire. De asemenea, statele membre s-au angajat să promoveze cercetarea și monitorizarea utilizării și producției neintenționate a acestor substanțe (Stockholm Convention, 2001c).

În anul 2004 în Republica Moldova de către organele responsabile a fost elaborat planul de implementare a Convenției de la Stockholm privind POP (NIPSC, 2004). Numeroase proiecte naționale și cele internaționale au fost desfășurate pentru a reduce riscul poluării mediului și expunerii populației la poluanții organici persistenți.

Inițial au fost incluse douăsprezece substanțe și grupe de substanțe, efectele negative ale cărora asupra ecosistemelor și sănătății omului au fost cunoscute. Cu opt ani mai târziu, în anul 2009, noi substanțe și grupe de substanțe au fost adăugate în lista POP a Convenției de la Stockholm (Stockholm Convention, 2001a). În Tabelul 1.1 sunt prezentați compușii chimici incluși în lista POP la moment actual.

Tabelul 1.1. Lista compușilor incluși în Convenția de la Stockholm.

Anexa A (eliminare)	Compușii
Compuși industriali	Hexabromobifenil, hexa- și heptabromobifenil eterii, BPC, tetra- și pentabromobifenil eterii, acidul perfluorooctanoic (PFOA) și sărurile lui, eterul hexabromodifenil, eterul heptabromodifenil
Pesticide	Aldrin, clordan, dieldrin, endrin, heptaclor, toxafenă, mirex, lindan (γ -hexaclorociclohexan)
Pesticide/Compuși industriali	HCB, pentaclorobenzenă
Pesticide/Compuși secundari	α -hexaclorociclohexan, β -hexaclorociclohexan.
Anexa B (restricție)	
Pesticide	DDT
Compuși industriali	Acidul perfluorooctan sulfonic (PFOS) și sărurile lui, florură de perfluorooctan sulfonil (PFOS-F)
Anexa C (producția neintenționată)	
Produși secundari obținuți neintenționat	PCDDs, PCDFs, HCB, pentaclorobenzenă, BPC

Majoritatea acestor substanțe au fost ori sunt interzise, sau restricționate pentru decenii, dar având în vedere persistența lor, metaboliții lor se găsesc și astăzi în mediu. Uneori sunt numiți POP de moștenire („legacy” POPs), deoarece contaminarea existentă se referă într-o măsură mai mare la emisii și utilizare în trecut (Rigét et al., 2010). Adesea POP sunt divizate în trei categorii: pesticide, chimicale industriale și produși secundari, adică formați neintenționat în timpul producerii sau descompunerii acestora.

Grupul pesticidelor organoclorurate este cel mai vechi grup de pesticide, dar totuși și astăzi se mai utilizează unii din compuși organoclorurați. Pesticidele organoclorurate (OC) au fost utilizate în calitate de insecticide, acaricide, nematocide pentru protecția producției agricole și a sănătății omului.

Diclorodifeniltricloroetan (DDT)

Unul din cele mai cunoscute pesticide din lume – este 1,1-di(4-clorodifenil)-2,2,2-tricloroetan ($C_{14}H_9Cl_5$ - *p,p'*-DDT sau *4,4'*-DDT). Acest compus chimic a fost sintetizat în două forme izomerice *p,p'*-DDT (*4,4'*-DDT) și (*2,4'*-DDT) (Figura 1.1), Preparat care avea conținut de 75-76% de *p,p'*-DDT și restul format din izomerul *o,p'*-DDT și alți compuși. Alte amestecuri disponibile pentru utilizare au avut conținut de *p,p'*-DDT ca substanță activă de la 4% până la 35% și se realizau sub formă de prafuri (dust), aerosoli, soluții uleioase, seară ș.a., (Мельников и др., 1985).

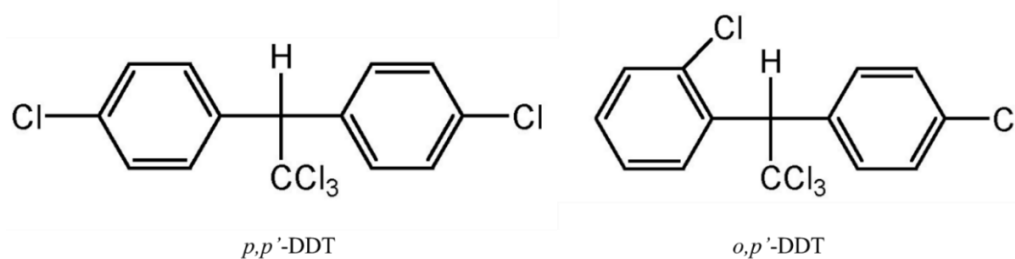


Fig. 1.1. Structura chimică a compușilor *p,p'*-DDT și *o,p'*-DDT (ATSDR, 2002).

DDT a fost primul pesticid sintetic din era modernă, care acționează asupra sistemului nervos afectând transmiterea impulsurilor nervoase și a devenit unul din cele mai utilizate pesticide din lume care astăzi este depistat ca contaminant la nivel mondial, indiferent de locul unde a fost utilizat (Alharbi, Khattab, Ali, 2018). DDT a fost utilizat ca pesticidul începând cu anul 1939, cu o perioadă maximă de producere între anii 1945-1965. A fost estimat că în perioada de la 1950 până la 1972 utilizarea globală a DDT a constituit 4,5 mln de tone (Бродский и др., 2016).

Utilizarea DDT a avut misiunea să salveze milioane de vieți omenești, fiind aplicat în zonele cu risc sporit al malariei (WHO 2011; Barnhoorn et al., 2009). De asemenea, preparatul a fost întrebuințat și în combaterea păduchilor care transmitea tifosului fiind un pesticid modern foarte efektiv. Trebuie de menționat că până astăzi nu a fost găsită o alternativă atât de efektivă după proprietățile insecticide pe care le posedă compusul DDT.

Prin anii 1950 a apărut și problema rezistenței insectelor față de DDT. În anul 1962 Rachel Carson a publicat o carte „Silent Spring” unde a descris efectele negative provocate de pesticidele utilizate asupra mediului de trai. Cu toate că cartea dnei Carson a fost foarte controversată, ea a reușit să atragă atenția savanților la problema utilizării extensive a pesticidelor.

Rezultatele cercetărilor ulterioare au contribuit la interzicerea și eliminarea treptată a DDT din utilizare spre anul 1970, picul utilizării căruia a fost înregistrat între 1960-1970 (Jarman, Ballschmiter, 2012; Heckel, 2012).

În cadrul Programului Mediului al Națiunilor Unite a fost estimat că în perioada anilor 1971-1981 circa 68,8 mii tone de DDT au fost utilizate în fiecare an. În timpul Uniunii Sovietice între anii 1950-1970 mai mult de 20 mii de tone de DDT au fost utilizate anual (Turusov, Rakitsky, Tomatis, 2002). Conform unor date în anul 1986 a fost produs cca 10 mii de tone DDT care a fost utilizat în cazuri excepționale în combaterea malariei și encefalitei (Бродский и др., 2016).

Din momentul intrării în vigoare a Convenției de la Stockholm în 2004, India a rămas o țară cu cea mai mare rată de producere a DDT și producerea autorizată a acestui compus continuă și astăzi (WHO, 2011; Van Den Berg, Manuweera, Konradson, 2017).

Hexaclorociclohexan (HCH)

Compusul hexaclorociclohexan ($C_6H_6Cl_6$) a fost sintetizat pentru prima dată în 1825, dar proprietățile lui insecticide au fost stabilite doar în 1942. Hexaclorociclohexanul reprezintă opt izomeri numiți după litere grecești (α , β , γ , δ , ζ , η și θ) și care diferă între ei după orientarea spațială a atomilor de hidrogen și clor (Figura 1.2). Printre izomerii HCH α -izomerul este chiral (constituit din doi enantiomeri).

În urma producerii HCH se formează cinci izomeri stabili: α (60-70%), β (5-12%), γ (10-12%), δ (6-10%) și ϵ (3-4%). Proprietățile fizico-chimice sunt prezentate în Tabelul A6, Anexa 6. Izomerul γ -HCH mai este cunoscut sub numele de lindan. Este compusul cu proprietăți insecticide cele mai puternice și este utilizat în agricultura și cultura forestieră. Totuși, diferite amestecuri de

toți izomeri ai HCH au fost comercializate. Au fost utilizați diferiți produși cu conținutul γ -HCH de la 2% până la 99% (Мельников и др., 1985). Producția unei tone de lindan generează de la 8 până la 12 tone de alți izomeri ai HCH care pot prezenta și mai grave probleme pentru mediu decât însăși lindanul (Chen et al., 2015).

Din anul 2009 α -HCH, β -HCH și γ -HCH sunt incluse în lista Convenției POP.

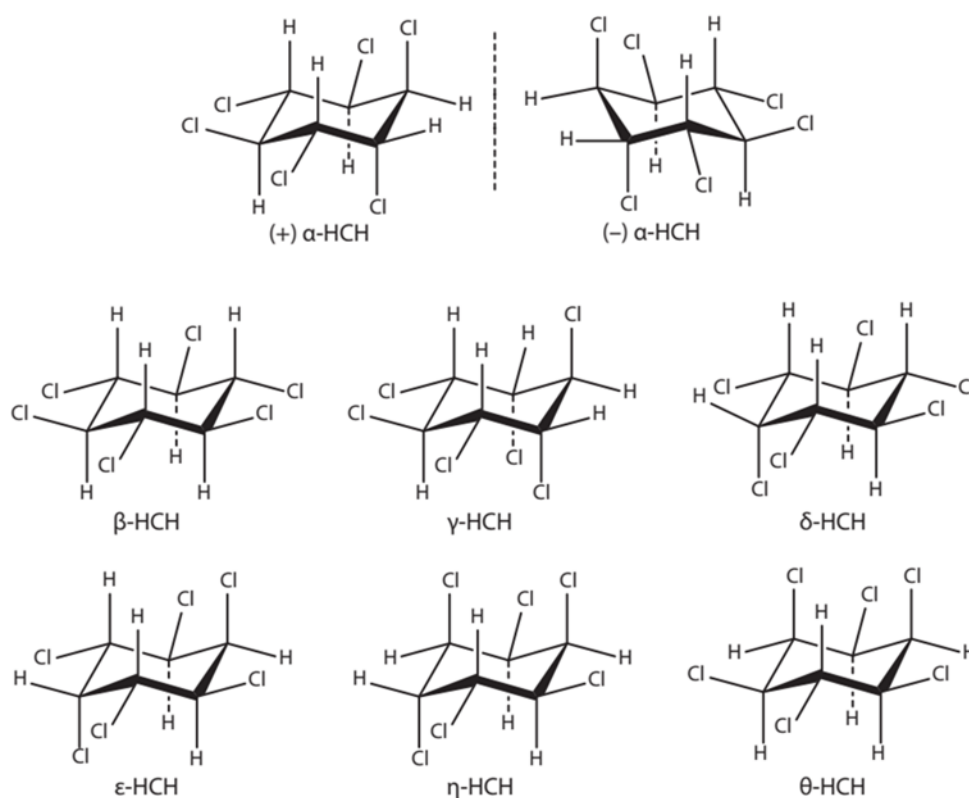


Fig. 1.2. Structura și configurația a celor opt izomeri ai hexaclorociclohexanului (Chen et al., 2015).

Hexaclorobenzen (HCB)

Compusul C_6Cl_6 hexaclorobenzen (HCB) (Figura 1.3) a fost sintetizat în anii 30 ai sec XX și a fost utilizat în amestecuri cu alte pesticide în agricultura multor țărilor din lume. Substanța chimică este practic insolubilă în apă, dar foarte bine se dizolvă în solvenți organici (Tabelul 6.1 Anexa 6). Producții cu conținutul de 30% HCB și 20% de γ -HCH au fost utilizați în calitate de fungicid pentru protecția semințelor culturilor cereale (Мельников и др., 1985).

Din anii 1980-1990 hexaclorobenzen este interzis pentru producerea și utilizarea de către majoritatea statelor (Barber et al., 2005). Compusul HCB se formează neintenționat în urma

producerii unor compuși organici precum sunt unele pesticide clorurate și solvenți și incinerării altor materii organice precum sunt unii solvenți și alți compuși clorurați (Liu et al. 2010; Bailey, 2001).

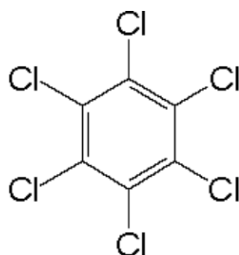


Fig. 1.3. Structura chimică a hexaclorbenzenului (Zamora, 2014).

Bifenilii policlorurați (BPC)

Compușii bifenilii policlorurați (BPC) au fost sintetizați pentru prima dată în 1929 și utilizați pe larg începând cu anii '30 ai secolului XX în calitate de plastifianți în vopsele, fluide dielectrice în transformatori și condensatori electrice, datorită conductibilității electrice joase, conductibilității termice înalte și rezistenței la degradarea termică (Breivik et al., 2002; 2004). BPC prezintă lichide transparente vâscoase fără culoare sau cu o nuanță gălbuie, se dizolvă foarte greu în apă, dar extrem de bine se dizolvă în uleiuri și grăsimi. Solubilitatea lor în apă descrește cu creșterea gradului de clorinare.

Grupul de BPC include 209 compuși care conțin de la 1 până la 10 substituenți de clor legați de două inele fenilice cu formula chimică $C_{12}H_{10-x}Cl_x$ (Figura 1.4). Cu acordul IUPAC fiecare congener a primit un număr propriu de la 1 până la 209 și aceste numere se utilizează împreună cu abrevierea BPC.

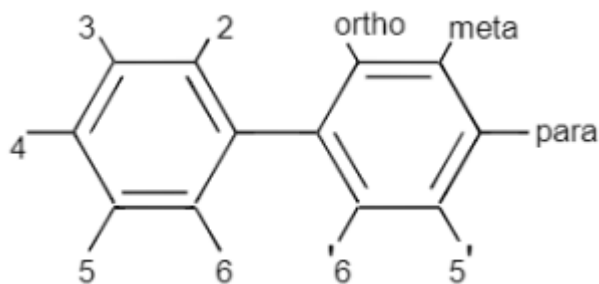


Fig. 1.4. Structura chimică generală a bifenililor policlorurați (Handbook PCB, 2012).

Preparate care conțin BPC sunt cunoscute sub diverse denumiri comerciale: Sovol, (Rusia), Aroclor 1254 și 1248 (SUA), Fenoclor (Franța), Clofen (Germania), Fenclor (Italia). În USSR în scopuri industriale au fost utilizate produsele Sovtol în diferite combinații chimice (Клюев, Бродский, 2000). Aceste amestecurile comerciale pot conține 30-60 de congeneri individuali cu un număr diferit de atomi de clor în moleculă, manifestând o combinație unică de proprietăți fizico-chimice. (UNEP, 1999).

Organizația Mondială a Sănătății a identificat 13 congeneri planari ai BPC care prezintă o îngrijorare pentru sănătatea omului (BPC-77, -126, -169, -105, -114, -118, -123, -156, -157, -167, -189, -170 și -180). Compușii BPC non- și mono-orto-substituiți pot căpăta o structură planară care este asemănătoare cu 2,3,4,8-tetraclorodibenzo-p-dioxină (TCDD) faptul care îi contribuie proprietăți toxice similare cu cele ale dioxinei (Tabelul 1.2), (Loganathan, Masunaga, 2020).

Tabelul 1.2. Lista compușilor BPC propuși de către Organizația Mondială a Sănătății^a și valorile factorului de echivalența toxică (TEF) calculați pentru mamifere, păsări și pești (Van den Berg et al., 2006).

Structura	Nr. IUPAC	Congener	TEF relativ de 2,3,7,8-TCDD ^b		
			mamifere	păsări	pești
Non-orto	77	3,3',4,4'-tetraclorobifenil	0,0005	0,05	0,0001
	126	3,3',4,4',5-pentaclorobifenil	0,1	0,1	0,005
	169	3,3',4,4',5,5'-hexaclorobifenil	0,01	0,001	0,00005
Mono-orto	105	2,3,3',4,4'- pentaclorobifenils	0,0001	0,0001	<0,000005
	114	2,3,4,4',5- pentaclorobifenil	0,0005	0,0001	<0,000005
	118	2,3',4,4',5- pentaclorobifenil	0,0001	0,00001	<0,000005
	123	2',3,4,4',5- pentaclorobifenil	0,0001	0,00001	<0,000005
	156	2,3,3',4,4',5- hexaclorobifenil	0,0005	0,0001	<0,000005
	157	2,3,3',4,4',5'- hexaclorobifenil	0,0005	0,0001	<0,000005
	167	2,3',4,4',5,5'- hexaclorobifenil	0,00001	0,00001	<0,000005
	189	2,3,3',4,4',5,5'-heptaclorobifenil	0,0001	0,00001	<0,000005
Di-orto	170	2,2',3,3',4,4',5- heptaclorobifenil	0,0001	0,00001	<0,000005
	180	2,2',3,4,4',5,5'- heptaclorobifenil	0,00001	0,00001	<0,000005

^a Centrul European pentru Sănătatea Mediului și Programul Internațional pe Securitate Chimică.

^b Valoarea toxicității a 2,3,7,8-TCDD este utilizată în calitate de referință pentru a calcula TEF pentru BPC "dioxin-like".

Difenileteri polibromurați (DEPB)

Difenileteri polibromurați (DEPB) sunt produsele ignifuge (antipirene) bromate care au proprietăți inhibitoare asupra chimiei flăcării și sunt eficiente adaosuri în materiale plastice și de construcție, textile, produse electronice, mobilier și echipamente electrice (De Wit, 2002).

Difenileteri polibromurați s-au folosit pe larg în anii 1970. Acest grup de compuși include 209 de congeneri, toți non-planari cu 1-10 atomi de brom în moleculă cu formula $C_{12}H_{10-x}Br_xO$ (Figura 1.5). Compușii DEPB au proprietăți hidrofobe datorită coeficientului de partiție octanol/apă ($\log K_{ow}$) ce crește de la 5,08 la mono-DEB până la 8,07 la deca-DEB (Tabelul 7.1 Anexa 7), (Braekevelt, Tittlemier, Tomy, 2003).

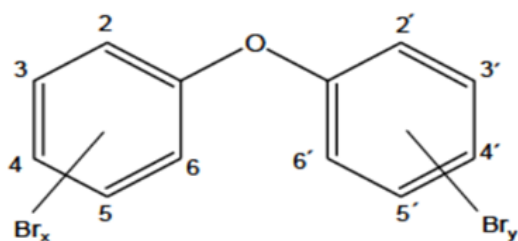


Fig. 1.5. Structura chimică generală a difenileterilor polibromurați (Darnerud et al., 2001).

Hidrocarburi aromatice policiclice

Hidrocarburile aromatice policiclice (HAP) constituie o clasă de compuși chimici care include mai mult de o sută de combinații cu structură ciclică și sunt printre cei mai răspândiți poluanți în mediu ambiant (Figura 1.6).

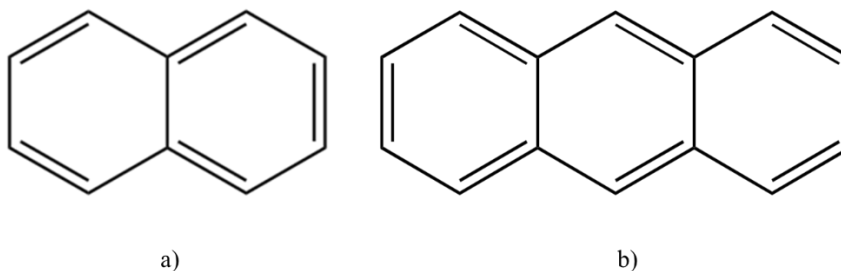


Fig. 1.6. Structura chimică a HAP, exemplu: a) naftalină, b) antracen. (Hussain et al., 2018).

Șaisprezece hidrocarburi aromatice policiclice au fost considerate compuși de prioritate în procesele de studiu și monitoring al mediului la rând cu alți poluanți organici stabiliți de către Agenția de protecție a mediului din SUA (Priority Pollutant List EPA, 2014). Agenția Internațională pentru Cercetarea Cancerului (IARC) îi grupează HAP după riscurile cancerigene, (Tabelul 1.3).

Tabelul 1.3. HAP incluși în lista compușilor de prioritate de către EPA SUA, și clasificate după IARC. TEF – Factorul de echivalență toxică. (IARC, 2010).

	Denumirea compusului și prescurtarea	grupare IARC	TEF
1	Acenaftilin, Acn	n.d.	0,001
2	Acenaftin, Ace	3	0,001
3	Naftalină, Np	n.d.	0,001
4	Fluoren, F	3	0,001
5	Fenantren, Ph	3	0,001
6	Antracen, An	3	0,01
7	Fluoranten, Fl	3	0,001
8	Piren, Py	3	0,001
9	Benzo[a]antracen, B[a]An	2B	0,1
10	Chrisen, Chry	2B	0,01
11	Benzo[b]fluoranten, B[b]Fl	2B	0,1
12	Benzo[k]fluoranten, B[k]fl	2B	0,1
13	Benzo[a]piren, B[a]Py	1	1,00
14	Benzo[g,h,i]perilen, B[g,h,i]Pe	3	n.d.
15	Dibenz[a,h]antracen, dB[a,h]An	2A	1,00
16	Indenol[123,-cd]piren, I[123-cd]Py	2B	0,1

IARC: **grupul 1 – cancerigen**, grupul 2A – probabil cancerigen, grupul 2B – posibil cancerigen, grupul 3 – nu se clasifică, n.d.– nu sunt date

1.2 Surse de poluare, persistență și transformare a POP în mediu acvatic

Sursele emisiilor de POP se regăsesc în patru sectoare economice importante: agricultura, industrie, transporturi și sectorul energetic, la care se pot adăuga alte surse, ce includ localitățile umane cu depozite de deșeuri și incineratoarele pentru deșeuri medicale.

Agricultură este principalul sector economic unde au fost utilizate pesticide organoclorurate și ale căror efecte sunt resimțite și astăzi. Până la sfârșitul secolului XX pesticidele DDT și HCH au avut o prioritate în utilizare în agricultură mondială ceea ce a condus la o contaminare omniprezentă, a compartimentelor mediului ambiant și, de asemenea, a produselor alimentare, cu reziduuri ale pesticidelor cloroorganice (Guglielmo, Lammel, Maier-Reimer, 2009).

În anii '40-70 căile principale de pătrundere a pesticidelor în mediu acvatic au fost scurgerile de pe terenurile agricole. O pagubă mare a fost adusă prelucrarea câmpurilor agricole și forestiere cu utilizarea avioanelor; prelucrarea igienică a ecosistemelor acvatice; la fel deversările apelor reziduale de la uzinele de industrie alimentară; cât și poluarea prin precipitațiile atmosferice.

La începutul anilor '90 în Republica Moldova în gospodăriile agricole colective existau peste o mie de depozite pentru păstrarea pesticidelor. Între anii 1991 și 2003 circa 60% din ele au fost distruse sau dezasamblate, și doar 20% din cele rămase sunt în stare satisfăcătoare. Ca urmare, condițiile de păstrare a pesticidelor nu au fost îndeplinite: cantități importante de pesticide

inutilizabile și interzise au fost stocate sub cerul liber, în ambalaj deteriorat, ceea ce sporește riscul unui impact nedorit asupra mediului și sănătății populației, mai ales că unele depozite sunt situate în apropierea zonelor locuite (NIPSC, 2004). În anul 2003 a fost lansat un proiect finanțat de NATO, în cadrul căruia în decurs de 16 ani de pe teritoriului Republicii Moldova s-a evacuat 1269 tone de pesticide și chimicale învechite, și interzise, colectate din 15 depozite principale.

Pesticidele trec prin diferite căi la momentul eliminării în mediu, inclusiv transformare/degradare, sorbție/desorbție, volatilizare, sorbția vegetală, scurgerile de pe suprafață. Printre ele transformarea/degradarea este cel mai important proces care elimină pesticidele din mediu, în timp ce alte procese doar contribuie la migrația lor.

Transformarea sau degradarea este procesul-cheie care include diferite mecanisme precum sunt degradarea abiotocă (oxidare, hidroliză și fotoliză) și biodegradare. În timpul acestor procese compusul este transformat în produsul de degradare ori în formă complet mineralizată de dioxid de carbon. Cu cât mai repede trece degradare cu atât puțin timp se află compusul (pesticidul) în mediu în starea sa activă (Hamilton et al., 2003). Cu toate că degradarea abiotocă joacă un rol important în soarta poluanților organici în mediu, totuși biodegradarea acestor compuși de către microorganisme este procesul predominant în lanțul de transformare a acești compuși organici (Nollet, Rathore, 2019).

Diclorodifeniltricloroetan (DDT) este unul dintre cei mai bine studiați reprezentanți ai grupei POP. Studiile asupra proprietăților lui în mediu, precum și produșilor lui de degradare au început încă în 50-60 ani de urmă. Astăzi numărul lucrărilor care sunt axați pe studiul DDT în diferite compartimente ale mediului, în organismul animalelor și a omului etc., ajunge aproape la jumătate de milion.

În urma cercetărilor și modelărilor au fost calculate perioadele de înjumătățire a DDT de la 7-17 până la 38 de ani (FAO, 2000; Павлов, Бакин, 2004; Ferencz, Adalbert, Balog, 2010; ATSDR, 2019). Datorită stabilității structurii sale chimice DDT persistă mult timp în mediu acvatic fiind inclus în procesele de autoepurare a corpurilor de apă.

În urma proceselor de transformare a DDT se formează compușii intermediari diclorodifenildicloroetan (DDD) și diclorodifenildicloroetilena (DDE), (Figura 1.7). Prin eliminarea clorurii de hidrogen (dehidroclorurare) se formează DDE și prin declorurare reductivă se obține diclorodifenildicloroetan (DDD) (Мельников, 1987).

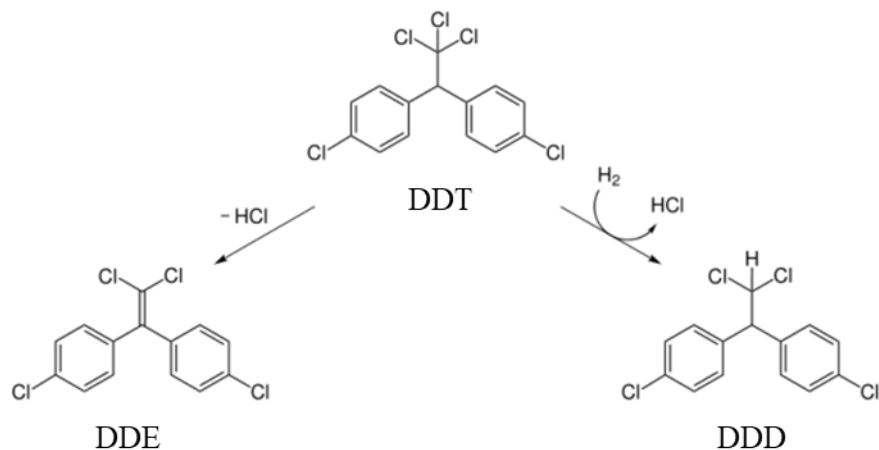


Fig. 1.7. Schema procesului de transformare a compusului p,p' -DDT cu formarea produșilor p,p' -DDE și p,p' -DDD (ATSDR, 2002).

În mediu acvatic compușii DDT, DDD și DDE aduși cu particule de sol în mediu acvatic sunt transformați prin mecanisme de fotodegradare și biodegradare. Mecanismele fotolizei compușilor DDT și DDD în mediu acvatic sunt foarte lente cu perioadele de înjumătățire estimate >150 de ani (Lin, Chang 2007).

În rezultatul biodegradării a DDT de către microorganisme se formează o mulțime de compuși inclusiv câțiva derivați cu un număr variat de atomi de clor în structura sa și cu solubilitatea joasă în apă. În general, biodegradarea DDT este incompletă, cu formarea unor compuși ușor biodegradabili în continuare și unor compușilor înalt persistenți cum sunt DDE și DDD (Mansouri et al., 2017).

Numeroase mecanisme de degradare microbiană sunt descrise în literatură. O mulțime de microorganisme izolate în condiții de laborator din diferite habitate (sol, apele reziduale, nămol activ, depunerile subacvatic) în condiții aerobe și anaerobe au arătat capacitatea de a reduce DDT în DDD (bacteriile *Escherichia coli*, *Aerobacter aerogenes*, *Enterobacter aerogenes*, *Enterobacter cloacae*, *Klebsiella pneumoniae*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Pseudomonas putida*, și o serie de ciuperci *Saccharomyces cerevisiae*, *Phanerochaete chrysosporium*, și *Trichoderma viridae*) (Foght 2001; Zhang, Bennett, 2005; Li et al., 2010). Trebuie de menționat că intensitatea metabolizării DDT depinde mult și de potențialul energetic a organismelor, care la rândul său este determinat de prezența oxigenului dizolvat, valorile temperaturii, intensitatea luminii etc.

O serie de experiențe au investigat mecanisme de transformare a DDT în organismele hidrobionților. A fost stabilit că în lanțul de transformare a DDT în corpul hidrobionților cel mai stabil compus este DDE care posedă o toxicitate sporită. Produsul final al biodegradării în lanțul de transformare a DDT-ului este acidul n-clorobenzoic care este instabil și se descompune până la compuși anorganici simpli (Kwong et al., 2009, Gavrilesco, 2005; Dsikowitzky, 2016).

Patru izomeri ai hexaclorociclohexanului (HCH) – α -, β -, γ - și δ - sunt considerați compuși de prioritate în problema poluării mediului. În general, acești izomeri sunt stabili la acțiunile factorilor fizici precum sunt razele solare directe, temperaturi ridicate și mediu acid. A fost stabilit că la temperatura de 5 °C și pH 8 timpul de înjumătățire pentru α - și γ -HCH în mediul acvatic a constituit 26 și 42 de ani respectiv (Elliott, Lien, Zhang, 2009).

Datorită proprietăților fizico-chimice diferite izomerii HCH tind să se repartizeze în mod diferit în mediu. Printre izomerii HCH, α -HCH este cel volatil și mai probabil să se repartizeze în faza gazoasă a aerului și să fie transportat pe distanțe mari (Wiberg, 2002). În urma cercetărilor a fost stabilit că dehidrohalogenarea izomerului γ -HCH în sol este influențată de către speciile de microorganisme *Bacillus coli* și *Clostridium sporogenes* în procesul căreia γ -HCH se reduce până la benzen și monoclorobenzen (Zacharia, 2019).

Datorită, particularităților structurale specifice: prezenței a trei atomi de clor axiali în structura moleculară, moment ce facilitează degradarea, și valoarea cea mai mare a presiunii de vapori, izomerul γ -HCH are cea mai scurtă perioadă de descompunere. Izomerul β -HCH se caracterizează prin cea mai scăzută presiune de vapori și solubilitate în apă dintre toți izomerii HCH (Tabelul 6.1 anexa 6). β -HCH de asemenea este rezistent la biodegradare, ceea ce îl face cel mai persistent HCH izomer (Mackay et al., 2006; Hu et al., 2010). În rezultatul cercetărilor timpul de înjumătățire (DT_{50}) pentru α - și β -HCH a constituit o perioadă de la 6 până la 8 ani, în timp ce pentru γ -HCH valoarea DT_{50} a constituit aproximativ 1 an (Mackay et al., 2006).

Utilizarea hexaclorobenzenului (HCB) în calitate de pesticid a fost stopată în Moldova în anii '90 ai secolului trecut. Sursele curențe de emisie de HCB sunt procesele de incinerare, stocurile de deșeuri periculoase, diferite surse industriale, apele reziduale și depunerile atmosferice. HCB este aproape insolubil în apă și se evaporează rapid după aplicare (Tabelul 6.2, Anexa 6). Datorită presiunii înalte de vapori compusul se găsește mai mult în atmosferă, iar sub formă de vapori poate migra la distanțe mari.

Din cauza greutateii în estimarea emisiilor de HCB în calitate de produs secundar este dificil de calculat cantitatea HCB ce ajunge în mediu în fiecare an. S-a calculat că emisiile globale anuale de HCB constituie 23000 kg per an, într-un interval de la 14000 până la 73000 kg/an (Bailey, 2001). Emisiile de HCB în Moldova, în 1990, au fost estimate la 0,025 kg și principala sursă era producerea cimentului (99%). În 2001 emisiile au fost estimate la 10 kg, principala sursă fiind producerea secundară a aluminiului (NIPSC, 2004).

Producerea industrială a bifenililor policlorurați (BPC) a fost interzisă în perioada anilor 1980 din cauza toxicității și persistenței compușilor respectivi prin dovezi de prezența și distribuirea lor pe larg în mediu ambiant (Breivik et al., 2007). De asemenea a fost stabilit că BPC se pot forma neintenționat în urma incinerării deșeurilor și proceselor industriale (Liu et al., 2009). În urma cercetărilor a fost stabilit că BPC depistați în mediu sunt originari din aceleași amestecuri tehnice utilizate în industrie, adesea clasificați după gradul de clorinare al compușilor respectivi (Breivik et al., 2004).

Bifenilii policlorurați nu au fost niciodată produși în Republica Moldova, fiind importați din Rusia în timpul Uniunii Sovietice. În Moldova sursele principale de poluare a mediului înconjurător cu BPC sunt emisiile din sectorul energetic și cel industrial. Căile principale de poluare a mediului sunt scurgerile de uleiuri BPC din instalațiile de putere, schimbătoarele de căldură și sistemele hidraulice, evaporarea din diferite instalații tehnice, apele reziduale industriale (NIPSC, 2004).

Nu există nici o evidență a tipului de ulei utilizat, în trecut și în prezent, în transformatoare și este greu de afirmat dacă ele sunt contaminate cu BPC. Spre deosebire de ulei de transformatoare, s-a stabilit că condensatoarele utilizate în Moldova conțin BPC, și anume triclorobifenil, care are 24 de posibili congeneri de la BPC-24 până la BPC-39. Numărul total de baterii de condensatoare localizate în 20 de substații electrice din Moldova este de circa 20,000, cu conținutul total de total de 365 tone de triclorobifenil. Condensatoarele prezintă riscuri mari pentru mediul înconjurător. Majoritatea din ele au fost în utilizare mai mult de 30 ani. Nu există control asupra pierderilor de ulei prin scurgere din condensatoarele scoase din utilizare. În prezent nu există nici o posibilitate de a lichida condensatoarele vechi în Moldova (NIPSC, 2004).

Inventarierea bifenililor policlorurați a demonstrat că emisiile de BPC, de la transformatoarele de generare, de transport și de distribuție a sistemii energetice a RM, constituie 4,537 kg/an, iar pierderile BPC prin scurgere constituie 9,790 de tone/an. Ele constituie doar o parte

din emisii, deoarece lipsesc datele privind conținutul de BPC din condensatoarele și transformatoarele ce se află în proprietatea consumatorilor (INPOPRM, 2003).

Luând în considerație proprietatea poluanților organici persistenti de a migra cu curenții aeriene la distanțe mari și de a se depune cu precipitații atmosferice, în țările Uniunii Europene se face o raportare anuală despre emisii unor compuși POP în mediu. În acest raport (Cooperative Programme for Monitoring and Evaluation of Long-range Transmission of Air Pollutants in Europe, EMEP) cu referire la Convenția UNICE sunt prezentate informații privind emisiile, precipitarea și migrația compușilor organici persistenti (EMEP, 2016). Conform modelărilor efectuate și prezentate în acest raport precipitarea anuală cu BPC-153 și hexaclorociclohexanului pe teritoriul Moldovei în 2014 a constituit 0,24 g/m²/an și 2,25 g/km²/an respectiv. Calculele se fac în fiecare an după cum fiecare țară raportează volumul emisiilor compușilor în cauză.

Timp de înjumătățire pentru BPC constituie un diapazon de la câteva ore până la câteva decenii, în dependență de congenerul în cauză și matricea unde are loc interacțiunea. De exemplu, pentru BC-28 perioada de înjumătățire constituie de la 3 zile până la 3 ani, dar pentru BC-180 – aproape un an în aer și aproximativ 30-40 ani în sol și depuneri subacvatice (Sinkkonen, Paasivirta, 2000).

Degradare BPC în mediu acvatic depinde foarte mult de gradul de solubilitate lor în apă. BPC ce conțin un număr mare de atomi de clor sunt aproape insolubile în apă. Compușii cu gradul mai mare de solubilitate sunt mai ușor accesibili pentru microorganisme comparativ cu cei care au gradul de solubilitate mai mic. Aceste proprietăți formează rezistența compușilor BPC înalt clorurați la biodegradare (Borja, 2005; Li et al., 2005; Чуйко и др., 2010).

Numeroase cercetări au fost efectuate pentru a studia rolul microorganismelor anaerobice și celor aerobice din soluri și depuneri subacvatice în procesele de biodegradare a BPC. Următoarele bacterii anaerobice sunt responsabile pentru procesele de declorinarea reductivă a compușilor BPC: *Desulfomonile tiedjei*, *Desulfitobacterium*, *Dehalobacter restrictus*, *Dehalospirillum multivorans*, *Desulfomonas chloroethenica*, *Dehalococcoides ethenogenes*, anaerobe facultative *Enterobacter MS-1* și *Enterobacter agglomerans REF* (Smidt, de Vos 2004; Song et al., 2015; Matturro et al., 2016). Declorinarea anaerobă a BPC înalt clorurați reduce riscul potențial la expunere a BPC pentru hidrobionți și anume riscul la BPC coplanari ("dioxin-like").

Compușii ușor clorurați, formați în urma procesului de declorurare reductivă sunt accesibili în calitate de substrat pentru bacteriile aerobe pe care ultimele îi oxidează până la formarea

compușilor organici care pot fi mineralizați. Cercetările au demonstrat că bacterii *Pseudomonas* sp., *Micrococcus* sp., *Achromobacter* sp., *Castellaniella* sp., tulpini de *Acinetobacter* P6 participă la procesele de degradare a BPC (Field, Sierra-Alvarez, 2008; Nzila, 2013; Su et al., 2019; Kameswaran et al., 2021).

În rezultatul analizei literaturii științifice a fost concluzionat, că degradarea BPC are loc atât în condiții anaerobe, cât și în cele anaerobe. Gradul de clorurare a BPC este factor major care influențează procesul și potențialul de degradare a compusului. De menționat, că factorii ai mediu cum sunt temperatura, pH și prezența altor substraturi afectează microorganismele în procesele de biodegradare a BPC (Murínová, Dercová, Dudášová, 2014; Su et al., 2015).

Difenileteri polibromurați (DEPB) pot fi eliberați în mediu în urma proceselor de producere, de reciclare a deșeurilor ce conțin acești compuși, utilizarea zilnică a produselor cu conținut de compuși bromurați, de asemenea în urma arderii deșeurilor stocate (Besis, Samara, 2012). A fost estimat că aproape 6000 tone de compușii DEPB (inclusiv DEB-28, DEB-47, DEB-99, DEB-153 și DEB-183) și 10500 tone de DEB-2019 au fost emiși global în mediu ambiant până la anul 2018 (Abbasi, Li, Breivik, 2019). Informația despre emisiile acestor compuși în mediu în Republica Moldova lipsește.

Cercetările au demonstrat că compușii DEPB în mediu acvatic suferă transformări similare cu compușii BPC. Procesele de dehalogenare (în cazul DEPB – debromurare) au loc în condiții anaerobice și cele aerobice. În condiții anaerobice compușii înalt bromurați sunt reduși mai efectiv pe când compușii slab bromurați au demonstrat persistență față de biodegradare. Degradarea aerobică în depuneri subacvatice a fost efectivă pentru compușii care au în structură doar patru-cinci atomi de brom și care sunt accesibile pentru oxidarea ulterioară, cu toate că au fost izolate bacterii aerobe care pot reduce compușii înalt bromurați (deca-DEB) (Rayne, Ikonomou, Whale, 2003; Deng et al., 2011; Song et al., 2015).

Compușii hidrocarburilor aromatice policiclice (HAP) ajung în mediu în rezultatul proceselor de combustie naturală și cea antropogenă. Erupțiile vulcanice și incendiile forestiere sunt printre principale surse naturale ale HAP în mediu. Sursele antropogene includ: arderea incompletă a combustibilului, emisiile industriale, dezintegrarea cauciucului, emisiile procesării cărbunelui, petrolului și gazului (Ravindra, Sokhi, van Grieken, 2008).

Arderea incompletă în timpul proceselor de înaltă temperatură este sursa principală antropogenă a HAP. Proprietățile fizico-chimice cum sunt: presiunea de vapori, constanta lui Henri

și solubilitatea în apă joacă un rol important în distribuirea HAP în mediu (Schwarzenbach, Gschwend, Imboden, 2016). În timpul precipitațiilor compușii HAP legați cu molecule de gaze și adsorbiți pe particule din aer se depun pe suprafață (Atkinson, Arey, 2003). Precipitațiile atmosferice și scurgerile de pe suprafață aduc o parte semnificativă a HAP în sisteme acvatice (Manoli 2000; Ravindra, Sokhi, Van Grieken, 2008; Malik et al., 2011).

De asemenea, HAP pătrund în mediu acvatic cu scurgerile și deversările apelor uzate, scurgeri din zone de prelucrare a petrolului precum și scurgeri accidentale a petrolului și produselor lui, scurgeri din zonele unde au avut loc incendii, scurgeri ale apelor de ploaie. În general este acceptat faptul că activitățile industriale sunt sursele principale ale HAP în mediu, dar din cauza parametrilor complecși ai distribuției HAP este dificil de separat posibile sursele de contaminare (Brož et al., 2000; Atlas, Hazen, 2011; Tobiszewski, Namieśnik, 2012).

Datorită structurii chimice care este formată din două sau mai multe inele benzenice compușii HAP sunt foarte stabili în mediu acvatic. Degradarea microbiană a HAP are loc în condiții aerobice, prin procese de hidroxilare cu participarea oxigenului molecular și este rapidă la interfața depuneri-apă (Duran, Cravo-Laureau, 2016).

Compușii ce conțin două-trei nuclee sunt mai sensibili la degradare oxidativă decât cei cu masa moleculară mai mare. Oxigenul dizolvat difuzează încet prin depuneri și este utilizat rapid de către microorganisme active la interfața depuneri-apă, de aceea și rata de degradare a HAP din depuneri cu condiții anaerobe este foarte mică. A fost stabilit că compușii HAP în depuneri subacvatice și care sunt expuși razelor UV pot fi toxici pentru organisme bentonice din cauza trecerii acestor compuși în stare excitată sub acțiunea razelor ultraviolete (Rothermich, Hayes, Lovley, 2002; Bagi et al., 2014).

În urma investigațiilor a fost stabilit că compusul crizen este cel mai persistent compus în mediu acvatic, iar compusul piren este cel mai persistent în depuneri subacvatice. De asemenea a fost stabilit că perioada de înjumătățire pentru compușii HAP în depuneri subacvatice este mai mare și crește odată cu adâncime. Spre exemplu, a fost stabilit că perioada de înjumătățire pentru piren în sedimente la adâncime de 150 m este 9 ani, iar la o adâncime peste 1500 m este mai mare de 16 ani (Tansel et al., 2011).

1.3 Migrația și acumularea poluanților organici persistenti în ecosistemele acvatice

O parte mai mare a pesticidelor aplicate în scopuri agricole este spălată de pe suprafața solului și adusă în corpuri acvatice. De asemenea, compușii organoclorurați se volatilizează de pe

suprafața solului și pot migra la distanțe mari cu curenții aeriene și să se depună cu precipitațiile atmosferice astfel fiind depistați și în zonele foarte îndepărtate, precum sunt Arctica, Antarctica, zone muntoase (Chiuchiolo et al., 2004; Fu, Chu, Xu 2001; Turusov, Rakitsky, Tomatis, 2002; Chopra, Sharma, Chamoli, 2011; Cabrerizo et al., 2018).

Procesele de migrație a poluanților organici persistenți necesită mult timp dar în final aduc la acumularea acestor compuși în componentele sistemelor acvatice. Datorită proprietăților hidrofobe puternice și solubilității mici în apă POP au tendința de a se adsorbi pe particulele suspendate în apă și prin procese de sedimentare se acumulează în depuneri subacvatice (Nguyen et al., 2005; Evenset et al., 2007; Cal et al., 2008; Чуйко и др., 2010; Bjeremo et al., 2013; Frouin et al., 2013; Zhou et al., 2014).

Migrația compușilor organoclorurați între faza solidă și cea dizolvată este legată, în primul rând, de procesele de sorbție/desorbție care depind de solubilitatea compușilor în apă și afinitatea lor față de particule solide (Li et al., 2019). Rezultatele investigațiilor sistemelor acvatice din China, Egipt, au demonstrat că valorile concentrațiilor pesticidelor organoclorurate din suspensii au fost de zeci de ori mai mari în comparație cu cele din apă și depunerile subacvatice (Jiang et al., 2000; Sudaryanto et al., 2011; Liu et al., 2013). De asemenea, a fost stabilită o corelație pozitivă între conținutul POP în depuneri și suspensii (He et al., 2013).

Fitoplanctonul este unul din acumulatorii principali ai POP în mediu acvatic. Acumulându-se în celulele fitoplanctonului compușii organohalogenati pot deregla procesele de fotosinteză și ritmul de creștere, manifestând efecte algicide. A fost stabilit că organismele fitoplanctonice cu suprafața mai mică a celulelor acumulează cantități mai mari de compuși organici (OCP, DEPB, HAP) în comparație cu microalgele (Del Vento, Dachs, 2002; Echeveste, Agustí, Dachs, 2010).

Comunități de fitoplancton din Marea Mediterană, Marea Nordului au fost testate pentru toleranță față de amestecuri pe POP. Rezultatele cercetărilor au demonstrat că comunitățile de fitoplancton din mările nordice sunt mai puțin tolerante la acțiunile toxice ale diferitor amestecuri de POP (Echeveste et al., 2016).

A fost stabilit că organismele zooplanctonice sunt foarte sensibile față de DDT când concentrația lui în mediu ambiant atinge 5,5 μg/l (concentrația letală). La concentrația mai mică a preparatului în apă peste 24 de ore în organismul dafniilor se acumulează zecimi de mg DDT/kg. Acumularea poluantului de către hidrobionți este condiționată de dizolvarea lui în lipide care de facto devin un depozit pentru poluanții cloroorganici (Borgå, Bidleman, 2005). În unele studii a fost

observată acumularea compușilor DDE și DDD în corpul organismelor zooplanctonice în cantități mai mari decât în corpul peștilor zooplanctonofagi (Bettinetti et al., 2010).

Acumularea poluanților organici în corpul hidrobionților are loc conform principiul biomagnificării, care duce la creșterea concentrațiilor în organisme acvatice cu 4-6 ordini în comparație cu mediu acvatic. Cu cât lanțul trofic este mai lung cu atât va fi mai mare cantitatea de poluanți organici ce se acumulează în ultima verigă; astfel are loc creșterea concentrațiilor compușilor xenobiotici în corpul hidrobionților până mg/kg de masa umedă a corpului sau a țesutului ce acumulează POP (Cheung et al., 2007; Katagi, 2010; Deribe et al., 2013; Daley, Paterson, Drouillard, 2014).

Unii compuși organici persistenti au potențial limitat pentru biomagnificare în corpul hidrobionților. A fost stabilit că unii poluanți cum sunt BPC, HAP, datorită proprietăților hidrofobe puternice, au capacitatea slabă de a metaboliza în corpul hidrobionților (Corsolini, Sarà, 2017; Jafarabadi, 2018). Potențialul mai scăzut pentru biomagnificare a fost înregistrat și pentru HCH (Moisey, 2001).

Migrația poluanților prin lanțuri trofice conduce la acumularea concentrații mari ale poluanților în corpul animalelor valoroase pentru om (pești și păsări) care pot nimeri în rația alimentară a omului (Binelli, Provini, 2003; Kiziewicz, 2003; Borgă, Bidleman, 2005; Hong et al., 2011, Dias et al., 2013).

În ultimii 50 de ani a fost efectuat un număr mare de cercetări și investigații asupra conținutului al POP în hidrobionți, pesticidul DDT fiind cel mai studiat compus din această grupă. Studiului acumulării compușilor organoclorurați în corpul peștilor a căpătat o mare atenție din partea savanților din toată lumea. În rezultatul cercetărilor efectuate în anii '70 ai secului trecut, atunci când DDT a fost utilizat pe larg, au fost depistate concentrații extrem de mari – miligrame pe kg de masa vie a corpului la pești și păsări ihtiofage (Lemmetynen, Rantamäki, 1980; Agarwal et al., 1986). Concentrațiile de DDT și de alți compuși organici persistenti depistați astăzi în corpul hidrobionților, și anume ale peștilor, se limitează în valori de μg și ng pe kg de masa umedă a corpului, dar ajung la valori mai ridicate în zonele cu poluare locală cu POP (Kiziewicz, 2003; Qiu et al., 2005; Zelníčková et al., 2015; Barni et al., 2016).

Compusul predominant depistat în organisme acvatice (hidrobionți) este DDE. După cum s-a menționat DDT rapid se transformă (câteva zile) în DDE și DDE și alți metaboliți în organismele hidrobionților din apele naturale. Ca consecință, concentrații ale DDT pot fi mai mici decât DDE și

DDD, prin acest fapt contribuind la acumularea excesivă a metaboliților DDT în țesuturile hidrobionților, inclusiv la pești. Valori sumare ale DDE în țesuturi reflectă atât compusul DDT transformat cât și acumularea directă a DDT din apă sau hrană (Schubert et al., 2016; Milyukin, Goncharuk, 2019; Malakhova et al., 2021). În rezultatul studiului efectuat pe lacul Kariba, Zimbabwe (Figura 1.8) a fost descrisă acumularea DDT și altor insecticide organoclorurate în ecosistemul lacului (Berg, Kiibus, Kautsky, 1992).

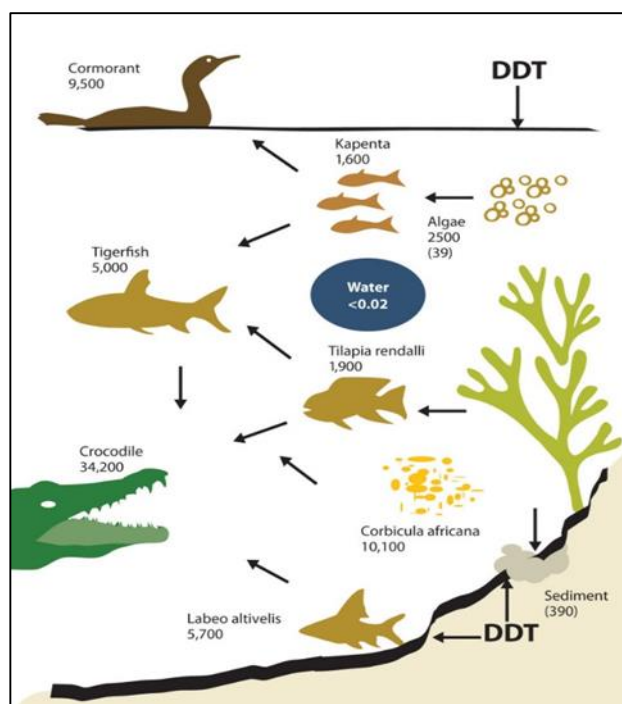


Fig. 1.8. Valorile medii ale DDT (ng/g m.usc.) pe exemplu ecosistemul Lacului Kariba în Zimbabwe (Berg, Kiibus, Kautsky, 1992).

1.4 Problema poluanților organici persistenți în Republica Moldova.

Începând cu aplicarea pesticidelor în agricultură în unele instituții ale Republicii Moldova au început cercetările privind migrația și acumularea acestor substanțe în sol, apă, produse vegetale. Prima generalizare a cercetărilor asupra conținutului și dinamicii multianuale ale pesticidelor în apa fluviului Nistru în perioada anilor 1974-1987 a fost efectuată în laboratoarele ale Institutului de Zoologie și Fiziologie al Academiei de Științe. Microconcentrații de pesticidele organoclorurate (DDT, DDD, DDE, α - și γ -HCH), pesticidele organofosforice (metafos, fozalon, clorofos) și derivați ai grupeii sim-triazonice (simazin, atrazin) au fost depistate în apele fl. Nistru.

În urma cercetărilor din anii 1981-1987 pentru prima dată a fost calculată scurgerea pesticidelor cu apa fl. Nistru în Marea Neagră. Au fost utilizate date despre cantitățile de pesticide

aplicate în agricultură în Moldova și, inclusiv, Ucraina, coeficientul de scurgere de suprafață bazinului hidrografic pentru anumite pesticide și estimată scurgerea anuală a unor pesticide organoclorurate în fluviul Nistru. Scurgerile anuale a pesticidelor în bazine hidrografice, inclusiv bazinul fl. Nistru a constituit 1,1 – 2,2 tone pentru DDT; pentru α -HCH – 2,6 – 2,1 tone și pentru γ -HCH 1,7 tone. Migrația pesticidelor în Marea neagră a constituit 2,7 tone pentru DDT, 0,7 tone pentru α -HCH și 0,9 tone pentru γ -HCH. A fost calculat că în ecosistemul fl. Nistru rămân 0,7 tone de DDT, 1,6 – 2,1 tone de α -HCH și 0,8 – 0,9 de γ -HCH (Синельникова, Давыдова, 1990).

Prin urmare acea cantitatea de pesticide care rămâne în ecosistemul fluviul Nistru este implicată în diverse procese ale migrației, bioconcentrării, transformării și degradării. O mare parte a compușilor se acumulează cu suspensiile în depuneri subacvatice ceea ce contribuie la acumularea și păstrarea lor îndelungată în acest component ecosistemului acvatic.

Cercetările efectuate în perioada anilor 1981-1987 au stabilit o poluare a apelor fl. Nistru cu cantități de pesticide cloroorganice – DDT și metaboliții lui DDD și DDE în concentrații până la 7 $\mu\text{g/L}$; α - și γ -HCH în concentrații până la 1 $\mu\text{g/L}$, inclusiv și cele fosforoorganice care mult timp au fost considerate nestabile (Синельникова, Богонина, 1990).

Un sistem de clasificare și apreciere a calității apelor de suprafață în condițiile de impact antropogenic sporit pentru regiunea Moldovei a fost elaborat de către cercetătorii Institutului de Zoologie și Fiziologie. Conform acestui sistem de clasificare apele Nistrului inferior în perioada anilor 1981-1985 după conținutul DDT total (DDT+DDD+DDE) au fost atribuite clasei a IV-a de calitate (foarte murdară) cu coeficientul de poluare 11,6 și pentru suma α - și γ -HCH – la clasa a III-a (murdară) cu coeficientul de poluare 7 (Горбатенький, 1990).

În 2013 de către Guvernul Republicii Moldova a fost aprobat Regulamentul cu privire la cerințele de calitate a mediului pentru apele de suprafață care transpune parțial anexele Directivelor 2000/60/CE Parlamentului European de stabilire a unui cadru de politică comunitară în domeniul apei, precum și anexa Directivei 2008/105/CE a Parlamentului European privind standardele de calitate a mediului în domeniul apei (Hotărârea Guvernului Nr. 890 din 12.11.2013). Regulamentul stabilește cerințele de calitate a mediului pentru apele de suprafață și modul de clasificare a apelor de suprafață în clase de calitate (Tabelul 1.4). Din păcate, în republică lipsește regulamentul național care ar stabili clasificare și pentru depuneri subacvatice – un compartiment foarte important în funcționarea ecosistemelor acvatice.

Tabelul 1.4. Cerințele de calitate a mediului pentru apele de suprafață.

Parametrul	Unitatea	Clasa de calitate I	Clasa de calitate II	Clasa de calitate III	Clasa de calitate IV	Clasa de calitate V
		Foarte bună	Bună	Poluată moderat	Poluată	Foarte poluată
Pesticidele cloroorganice						
Aldrin Dieldrin Endrin Isodrin	[μg/l]	Σ=0,010	Σ=0,020	Σ=0,026	Σ=0,030	Σ>0,030
Endosulfan	[μg/l]	0,005	0,0075	0,009	0,01	>0,01
DDT total ⁽¹⁾	[μg/l]	0,025	0,05	0,065	0,075	>0,075
p,p'-DDT	[μg/l]	0,01	0,02	0,026	0,03	>0,03
Hexaclorobenzen	[μg/l]	0,01	0,03	0,04	0,05	>0,05
Hexaclorociclohexan	[μg/l]	0,02	0,03	0,036	0,04	>0,04
Hidrocarburi aromatice policiclice						
Benzopiren	[μg/l]	0,05	0,075	0,09	0,1	>0,1
Antracen		0,1	0,25	0,34	0,4	>0,4
Benzo(a)piren	[μg/l]	0,05	0,075	0,09	0,1	>0,1
Benzo(b)fluoranten	[μg/l]	Σ= 0,03	Σ= 0,06	Σ= 0,08	Σ= 0,09	Σ >0,09
Benzo(g,h,i)perilen	[μg/l]					
Benzo(k)fluoranten	[μg/l]	Σ= 0,002	Σ= 0,004	Σ= 0,005	Σ= 0,006	Σ >0,006
Indeno(1,2,3-cd)piren	[μg/l]					
Fluoranten	[μg/l]	0,1	0,55	0,82	1	>1
Naftalină	[μg/l]	2,4	4,8	6,2	7,2	>7,2

(1) DDT total constituie suma izomerilor 1,1,1-tricloro-2,2 bis(p-clorofenil)etan (numărul CAS 50-29-3; numărul UE 200-024-3); 1,1,1-tricloro-2(o-clorofenil)-2-(p-clorofenil)etan (numărul CAS 789-02-6; numărul UE 212-332-5); 1,1-dicloro-2,2bis(p-clorofenil)etilenă (numărul CAS 72-55-9; numărul UE 200-784-6); și 1,1-dicloro-2,2bis(p-clorofenil)etan (numărul CAS 72-54-8; numărul UE 200-783-0).

În ultimii 30 de ani numeroase investigații axate pe problema poluării cu compuși organici persistenți au fost efectuate în regiunea bazinului Mării Negre, inclusiv și în R. Moldova. Majoritatea studiilor a fost focusată asupra analizei solurilor .

În studiul lui (Duca et al., 2010) au fost evidențiate 252 de situri din 1589 analizate de pe tot teritoriul Moldovei, unde valorile concentrațiilor POP în sol au depășit 50 mg/kg. Rezultatele

cercetărilor solurilor în preajma vechilor depozite de pesticide și teritoriilor agricole în nordul republicii au demonstrat poluarea puternică cu compuși organoclorurați ai acestor zone. Valorile maxime ale concentrațiilor de Σ DDT și Σ HCH au ajuns la 1100 și 640 mg/kg, respectiv (Culighin, 2020). Analiza solurilor din regiunea satului Cișmichioi în sudul republicii, unde în anul 1979 au fost înhumate zeci de tone de pesticide interzise, a stabilit că nivelul de poluare în zona dată practic nu s-a schimbat în timp de 30 de ani (Nastasiuc et al., 2016).

În rezultatul analizelor solurilor din regiunea bazinelor hidrografice ale fl. Nistru și r. Prut au fost stabilite următoarele valori ale concentrațiilor pesticidelor organoclorurate și compușilor aromatici: clordan (0,28–1084,3 μ g/kg), toxafenă (5,2–3901,2 μ g/kg), heptaclor (1,2–505 μ g/kg), Σ HCH (0,17–2101,2 μ g/kg), Σ DDT (max. 3148 μ g/kg), Σ_{17} HAP max: 367,0 μ g/kg (Bogdevici et al., 2013). De asemenea, în urma cercetărilor asupra solurilor din regiunea Prutului inferior au fost stabilite concentrații pentru următorii compuși: Σ HCH (6 – 6818 ng/g), Σ DDT (27 – 5826 ng/g), heptaclor (108 – 873 ng/g), HAP (9 – 23352 ng/g) (Ene, Bogdevici, Sion, 2012).

Probele de apă și sol colectate în zona Centralei Electrice Termice (CET-2) au demonstrat un nivel înalt de poluare cu bifenilii policlorurați (BPC) fapt care prezintă riscul pentru mediu și în special pentru mediu acvatic (Bogdevich, Cadochnikov, 2005).

În zonele adiacente, în apele fl. Nipru, concentrațiile stabilite pentru compușii Σ BPC, Σ HAP și Σ DDT în zona orașului Kiev în perioada anilor 2011-2013 au variat de la 2,3 – 53 ng/L, 0,51 – 306 ng/L și 0,9 – 16 ng/L (Ho et al., 2020).

Rezultatele investigațiilor compușilor organoclorurați (Σ DDT și Σ HCH) în depuneri subacvatice din bazinul Mării Negre și a unor zone ale lumii sunt sistematizate în Tabelul 1.5. În anul 2001 cercetările pe sedimentele din fluviul Nistru Inferior au demonstrat prezența DDT și derivațiilor lui DDE și DDD în diapazonul concentrațiilor de 8,2 și 34,7 ng/g de masa uscată (Sapozhnikova et al., 2005a).

Cercetările asupra conținutului poluanților organici persistenți au fost efectuate și de către Serviciul Hidrometeorologic de Stat al RM. Pentru anii 2003-2005 a fost stabilită prezența DDT și produșilor lui de transformare DDD și DDE în sedimentele din fl. Nistru și r. Prut în diapazonul concentrațiilor de la 0,4 până la 12,5 ng/g de masa uscată. Potrivit datelor publicate în perioada anilor 2012-2015 concentrațiile DDT total în depunerile r. Prut au variat între valori mai mici decât limita de detecție a instrumentului și 62 ng/g de masă uscată. Concentrația DDT total în depunerile

fl. Nistru a variat de la valori mai mici decât limita de detecție a instrumentului până la 58 ng/g de m.usc. (Anuar SHS, 2014; 2015).

Tabelul 1.5. Concentrațiile de Σ HCH și Σ DDT (ng/g m.usc.) în depunerile subacvatice din deferite fluvii, râuri, delte și estuare din lume.

Locația	Anul prelevării probelor	Σ HCH	Σ DDT	Referințe
Bazinul Mării Negre				
Fl. Nistru, Moldova	2001	n.a.	8,2 – 34,7 ^a	(Sapozhnikova et al., 2005a)
Fl. Nistru și r. Prut, Moldova	2003-2005	<LDD – 0,9 ^d	0,4 – 12,5 ^a	(Cumanova, Gilca, Orlova, 2008)
Fl. Nistru	2012-2013	<LDD – 1,5 ^d	0,7 – 36 ^a	(Anuar SHS, 2014)
R. Prut, Moldova	2014	<LDD – 0,92 ^d	n.d – 9,4 ^a	(Anuar SHS, 2015)
R. Bâc, Moldova	2013	n.a.	n.d. – 67,5 ^a	(Gillefalk, Lindberg, 2013)
Delta Dunării, România	2001	0,9 – 6,8 ^c	0,9 – 17 ^b	(Covaci et al., 2006)
R. Bahlui, România	2005	0,5 – 6 ^d	16 – 78 ^a	(Dragan et al., 2006)
R. Bahlui, România	2006-2007	0,4 – 3 ^e	0,18 – 4 ^a	(Neamtu et al., 2009)
Marea Neagră, Golful Odesei, Ucraina	1995	1,25 – 2,25 ^d	34 – 65 ^a	(Fillmann et al., 2002)
Delta Dunării, Ucraina	1995	1,26 – 2,0 ^d	9,19 – 42,89 ^a	(Fillmann et al., 2002)
Delta Dunării, România	1993	2,23 – 40 ^d	0,83 – 71,63 ^f	(Fillmann et al., 2002)
Delta Dunării, Ucraina	2006-2008	n.a.	0,30 – 209 ^a	(Burgess et al., 2011)
Fl. Nipru și Bug, estuare, Ucraina	2006-2008	n.a.	2,0 – 342 ^a	(Burgess et al., 2011)
Alte regiuni				
Küçükçekmece Lagoon, Turcia	2007	7,4 ^c	0,81 ^k	(Ünlü, Alpar, 2018)
R. Congo, DR Congo	2010	<LDC – 0,40 ^d	<LDC – 0,12 ^b	(Verhaert et al., 2013)
R. Yangtze, estuar, China	2008	0,1 – 0,9 ^g	0,07 – 4,54 ^a	(Zhou et al., 2014)
R. Asopos, Greece	2013-2014	<LDD	<LDD	(Sazakli et al., 2016)
R. Rhône, France	2006 - 2011	1,31 – 2,87 ^g	0,52 – 199,3 ^a	(Liber et al., 2019)
Marea Caspică, Russia	2000	0,01 – 0,8 ^g	0,01 – 1,9 ^a	(de Mora et al., 2004)
R. Huveaune, France	2010	n.a.	n.d. – 3,31 ^h n.d – 5,48 ⁱ	(Kanzari et al., 2014)
R. Haihe, China	2007	11,9 – 1620 ^g	n.d. – 155 ^j	(Zhao et al., 2010)
R. Haihe, estuar, China	2007	0,997 – 36,1 ^g	n.d. – 0,340 ^j	(Zhao et al., 2010)

n.a. – nu a fost analizat

n.d. – a fost mai mic decât limita de detecție a instrumentului analitic.

LDC – limita de cuantificare

^a Suma de o,p'-DDT, p,p'-DDT, o,p'-DDD, o,p'-DDD, p,p'-DDD și p,p'-DDE.

^b Suma de p,p'-DDT, p,p'-DDD și p,p'-DDE.

- ^c Suma de α - și γ -HCH.
^d Suma de α -, β - și γ -HCH.
^e Suma de β - și γ -HCH.
^f Suma de p,p'-DDT, o,p'-DDD, o,p'-DDD, p,p'-DDD și p,p'-DDE.
^g Suma de α -, β -, γ - și δ -HCH.
^h p,p'-DDE.
ⁱ o,p'-DDT.
^j Suma de o,p'-DDT, p,p'-DDT, p,p'-DDD și p,p'-DDE.
^k Suma de p,p'-DDT și p,p'-DDD.

Datele privind studiul conținutului compușilor industriali din grupa POPs în regiunea Moldovei în mediu acvatic sunt limitate. Conținutul BPC, HCB și DEPB în depunerile subacvatice din diferite regiuni ale bazinului Mării Negre este prezentat în Tabelul 1.6. Conținutul Σ_6 BPC în depuneri subacvatice din r. Prut în perioada anilor 2013-2015 a variat între valori mai mici decât limita de detecție a instrumentului (LDD) și 13 ng/g de m.usc. În fluviul Nistru în perioada anilor 2012-2013 conținutul Σ_6 BPC în depuneri a variat între 6.2 și 58.5 ng/g de m.usc. (Anuar SHS, 2013).

Tabelul 1.6. Concentrațiile de Σ BPC, HCB și Σ PBDEs (ng/g masa uscată) în depunerile subacvatice din diferite fluvii, râuri, delte și golfuri din regiunea Mării Negre.

Locația	Anul prelevării probelor	BPC	HCB	DEPB	Referințe
<i>Bazinul Mării Negre</i>					
Fl. Nistru	2001	68 – 763 ^a	n. a.	n. a.	(Sapozhnikova et al., 2005)
R. Prut	2003-2005	0.5 – 7.5 ^b	n. a.	n. a.	(Cumanova, Gilca, Orlova, 2008)
R. Prut	2012-2015	n.d. – 13,2 ^b	n. a.	n. a.	(Anuar SHS, 2012-2015)
Fl. Nistru	2012-2013	<LDD – 6.4 ^b	n. a.	n. a.	(Anuar SHS, 2012-2013)
R. Bâc	2013	<LDD – 30 ^b	n. a.	n. a.	(Gillefalk, Lindberg, 2013)
Delta Dunării, Ucraina	2006-2008	<LDD – 81,2	n. a.	n. a.	(Burgess et al., 2011)
Fl. Nipru și Bug, Ucraina	2006-2008	0,30 – 264	n. a.	n. a.	(Burgess et al., 2011)
Râul Bahlui, România	2006-2007	3 – 26 ^g	n. a.	n. a.	(Neamtu et al., 2009)
Râul Bahlui, România	2005	24 – 158 ^e	1,4 ^f	n. a.	(Dragan et al., 2006)
Delta Dunării, România	2001	<2 ^c	<0,2	<0,1 ^d	(Covaci et al., 2006)
Odessa, golful, Marea Neagră	1995	5,7 – 6,8 ^h	n. a.	n. a.	(Fillmann et al., 2002)
Delta Dunării, Ucraina	1995	1,4 – 2,7 ^h	0,7 – 1,3	n. a.	(Fillmann et al., 2002)

Delta Dunării, România	1993	0,1 – 24 ^h	5,3 – 23	n. a.	(Fillmann et al., 2002)
---------------------------	------	-----------------------	-------------	-------	-------------------------

^a BPC total prezintă suma a 33 de congeneri

^b BPC total prezintă suma a 7 congeneri

^c BPC total prezintă suma a 23 congeneri

^d PBDEs total prezintă suma a 7 congeneri

^e BPC total prezintă suma a 21 congeneri

^f este prezentată valoarea medie

^g BPC total prezintă suma a 11 congeneri

^h BPC total prezintă suma a 13 congeneri

LDD – limita de detecție a instrumentului

Metodele moderne de analiză a poluanților organici persistenți prezintă un rezultat al dezvoltării vaste a cercetărilor în domeniul chimiei analitice în ultimii 30-40 de ani. Totuși, înființarea laboratorului analitic și aplicarea acestor metode la nivelul standardelor internaționale este un lucru foarte costisitor și există un șir de probleme de prelevare a materialelor și aspecte tehnice care limitează numărul cercetărilor și publicațiilor în domeniul POP în țările cu economie de tranziție și țările slab dezvoltate (Muir, Sverko, 2006).

Cunoscând bine importanța monitorizării xenobioticelor toxice, în special ale celor persistente, cât și influența acestor substanțe asupra organismelor vii, și nu în ultimul rând necesitatea de însuși, moderniza și implementa noi metode de cercetare, echipamente moderne analitice în studiu mediului acvatic, a fost determinat temeiul investigațiilor noastre doctorale axate pe investigarea xenobioticelor persistente în ecosistemele acvatice prin implementarea metodelor și tehnicilor de laborator performante. Aceste investigații vor continua cu scopul descifrării rolului acestor xenobiotice în procesele de funcționare ale ecosistemelor acvatice.

Concluzii la Capitolul I

- În baza studiului publicațiilor științifice, a fost efectuată caracteristica fizico-chimică a xenobioticelor organice persistente, cum sunt pesticide cloroorganice, hidrocarburi aromatice policiclice, bifenilii policlorurați și difenileteri polibromurați (30 de surse bibliografice);
- Sistematizarea rezultatelor cercetărilor a permis stabilirea surselor de poluare, procesele de migrație globală, persistență, și acumulare a poluanților organici persistenți în mediu de trai (90 surse bibliografice);

- Analiza bibliografică, a permis identificarea istoricului utilizării pesticidelor și altor substanțe xenobiotice persistente în mediul de trai, inclusiv în Republica Moldova, și importanța acestor investigații pentru valorificarea durabilă a mediului și sănătatea umană (33 surse bibliografice);
- Sinteza resurselor științifice privind investigarea xenobioticilor persistente dovedește actualitatea și importanța monitoringului științific al proceselor de migrație, nivelului de persistență și de toxicitate ale acestora în mediul acvatic, inclusiv în lanțurile trofice, și importanța testării și implementării metodelor performante de cercetare prin utilizarea standardelor unificate cu marcarea izotopică și a echipamentului performant (spectrometrie de masă de înaltă rezoluție).

2 ECOSISTEMELE ACVATICE INVESTIGATE

Rezultatele prezentate în lucrarea dată au fost obținute în cadrul investigațiilor realizate asupra ecosistemelor fluviului Nistru, inclusiv lacului de acumulare Dubăsari și afluenții Răut și Bâc și pe ecosistemele râului Prut, în limitele Republicii Moldova.

2.1 Obiectele de studiu

Nistrul își ia începutul în partea de nord-vest a Carpaților Răsăriteni, pe panta muntelui Rozlici. Lungimea fluviului este egală cu 1352 km, suprafața bazinului hidrografic - 72100 km², inclusiv în limitele Moldovei - 657 km și 19000 km², respectiv. Scurgerea multianuală medie până în anii 2000 a fost în jurul a 10-12km³. Nistrul traversează teritoriul Ucrainei, apoi teritoriul Republicii Moldova de la Naslavcea până la Palanca și se revarsă în limanul Nistrean al Mării Negre, la sud-vest de orașul Odessa. Principalele orașe plasate în bazinul hidrografic a fl. Nistru din Ucraina - Lvov, Drohobici, Strâi, Hotin, Kaluș, Zaleschichi, Ivano-Frankovsc, Kamenet-Podolkiskii, Dnestrovsk, Mohylev-Podolskii, Iampoli, Odessa în Ucraina, Otaci, Soroca, Rîbnița, Rezina, Dubăsari, Chișinău Tighina Tiraspol-în Moldova (Figura 2.1.)



Fig. 2.1. Harta bazinului hidrografic a fluviului Nistru (Transboundary monitoring of the Dniester River Assessment and evaluation, 2010).

Cursul fluviului se împarte în trei sectoare: sector superior (de la izvor până la gura afluentului r. Zolota Lipa), sector mijlociu (până la or. Dubăsari) și sector inferior în aval de Dubăsari până la revărsare în liman. În cursul superior fluviul are o vale adâncită și albie pietroasă, pe maluri se dezgolesc straturi de calcar și gresii. În unele locuri fragmente de roci muntoase barează albia fluviului (așa-numitele praguri). În cursul inferior - este un fluviu tipic de câmpie cu luncă lată și joasă.

Bazinul hidrografic a fluviului constituie aproape 60 % din teritoriu Republicii Moldova. Fluviul Nistru pentru Moldova nu înseamnă numai un corp de apă curgătoare, el fiind o sursă principală de aprovizionare cu apă potabilă, apă pentru irigare și pentru economie, în general. Mulți ani Nistrul a fost navigabil. Fluviul era un habitat al speciilor valoroase de pești (sturioni, somon, crap ș.a.), iar malurile fluviului erau teritoriile cele mai dens populate (Ghid metodologic pentru monitorizarea impactului hidroenergetic asupra ecosistemelor fluviale transfrontaliere, 2021).

Bazinul hidrografic a fluviului constituie aproape 60% din teritoriu Republicii Moldova (Figura 2.2).

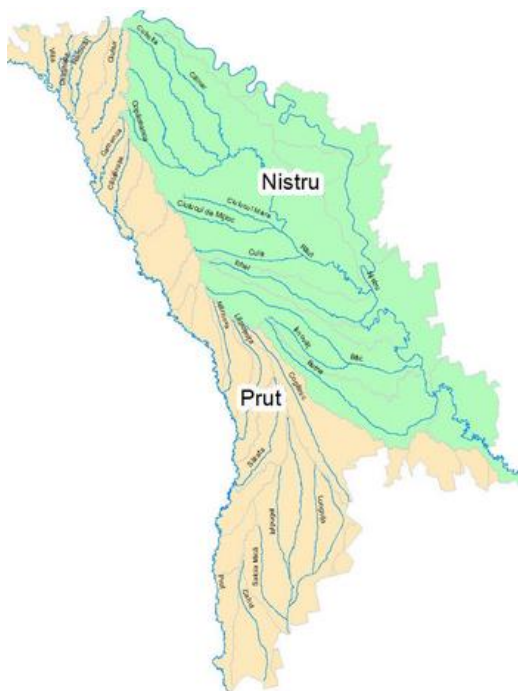


Fig. 2.2. Districtul bazinului hidrografic Nistru și districtul bazinului hidrografic Dunărea–Prut și Marea Neagră.

Scurgerea anuală medie multianuală (din anii '60 secolul trecut până în 2010) a fost în jur de 10 km^3 , însă în ultimii ani oscilează între $5\text{-}7 \text{ km}^3/\text{an}$.

Conform datelor hidrologice cca 70% din debitul anual se formează din precipitațiile atmosferice în zona montană și premontană (Горбатенький, Бызгу, 1990), aici în Nistru se descarcă și un număr mare de afluenți mici (>14000), și se revarsă unul din cei mai mari afluenți al Nistrului - râul Siret. De menționat faptul că actualmente mai mulți afluenți sunt barajați sau pe albia lor s-au construit minihidrocentrale. Afluenții Nistrului medial și inferior nu influențează semnificativ regimul hidrologic al fluviului.

Albia fluviului Nistru este șerpuitoare, slab ramificată, lățimea constituie de la $32\text{-}270 \text{ m}$, și adâncimea de $5\text{-}7 \text{ m}$, pe alocuri $10\text{-}13 \text{ m}$, iar în zona confluenței în liman adâncimea atinge $2\text{-}4 \text{ m}$. Malurile albiei sunt abrupte formate din argile nisipoase, iar patul albiei este nisipos și mâlos. Lățimea Nistrului până la bifurcarea brațului Turunciuc este de $50\text{-}100 \text{ m}$, maximă de cca 600 m în dreptul satului Beleaevka. Aici adâncimea râului poate fi de la $1,6 \text{ m}$ până la 8 m , iar în unele locuri chiar și $10\text{-}12 \text{ m}$, lângă s. Purcari. Patul albiei fluviului este neuniform oscilând de la nisipo-argilos, în sectorul superior și medial (în amonte de Camenca), apoi în lacul Dubăsari – avem un strat gros de mături (mai puțin nisipoase și mai mult mături - negre) în aval de baraj nisipo-mâlos, iar în regiunea s. Palanca - mâlos la fel și la intrare în liman preponderent un strat gros de nămol (Зубков и др., 2019).

Fluviu Nistru a devenit un fluviu extrem de influențat de construcția și funcționarea complexelor hidroenergetice. În 1954 în partea inferioară a sectorului mediu al fl. Nistru, între or. Camenca și or. Dubăsari a fost construit lacul de baraj Dubăsari; lungimea lui este egală cu 128 km , lățimea - de la 200 până la 1800 m (în medie - 528 m), suprafața acvatoriului constituie 6570 ha , adâncimea medie – în jur de 7 m , volumul complet - $485,5 \text{ mln m}^3$. Acesta a provocat schimbări vizibile în porțiunea Nistrului inferior: s-a diminuat cantitatea suspensiilor, iar peștii care în perioada de înmulțire se ridica până la sectorul superior, s-au oprit în aval de barajul Dubăsari.

În 1981 pe sectorul fluviului de la s. Ojevo, regiunea Cernăuți, până la s. Ustie, regiunea Ternopol, a fost construit lacul de baraj Novodnestrovsk. Lungimea lacului constituie 214 km , lățimea - de la 200 până la 3750 m , adâncimea - de la 3 până la 56 m în sectorul inferior. Din anul 1983, în aval de acest baraj, apa Nistrului să aruncă prin turbinele CHE-1 de la adâncime, având în permanență o temperatură de cca $9 \text{ }^\circ\text{C}$, ceea ce a provocat schimbări foarte puternice ale regimului termic al Nistrului. Pentru a atenua salturile nivelului și a temperaturii apei, în amonte de s.

Naslavcea s-a construit un baraj. Așa s-a format un lac de tampon pe o distanță de 20 km între barajul CHE-1 și barajul de la Naslavcea. Cu regret, Ucraina în anii 1991-1992 a instalat în acest baraj 3 turbine hidroenergetice, acesta fiind începutul CHE-2. În consecință, acest lac și-a pierdut funcția prevăzută inițial.

Construcția lacurilor sus-numite și funcționarea acestor 2 hidrocentrale a influențat esențial regimul hidrologic, hidrochimic și cel hidrobiologic al fl. Nistru. Dar construcția Centralei hidroelectrice de acumulare prin pompă (CHEAP) și a unui lac la această centrală pe partea dreaptă a lacului "tampon" va distruge ecosistemul fl. Nistru complet. Actualmente, lacul "tampon" deja a devenit lac tehnologic al CHEAP.

În zilele de astăzi, în fluviu Nistru nivelul suspensiilor muntoase, naturale a devenit <10 mg/l, rolul cărora în procesele de autoepurare este foarte important. Dacă în anii '70-80 ai secolului trecut, în fluviul Nistru și în lacul de acumulare Dubăsari au predominat sedimente nisipoase, prundiș-nisipoase și nămoluri, iar nămoluri argiloase, negre și cenușii au fost observate numai în locurile de deversare a apelor uzate, astăzi vedem sedimentele de nămol gri și negru chiar și în amonte de satul Vălcineț, pe toată lungimea lacului de acumulare Dubăsari și nemijlocit în cursul inferior al fluviului. Doar pe secțiuni scurte sunt observate zone nisipoase: în amonte de Camenca, la Vadul-lui-Vodă, Varnița, Tiraspol (Ghid metodologic pentru monitorizarea impactului hidroenergetic asupra ecosistemelor fluviale transfrontaliere, 2021). După clasificare lui Alekin apele fl. Nistru se atribuie la clasa hidrogenocarbonată grupul calciului, dar în ultimii ani în rezultatul funcționării complexului hidroelectric din Novodnestrovsk și condițiilor climaterice nefavorabile au fost înregistrate cazuri de metamorfozare a apelor din Nistru în grupa sodiului (Ghid metodologic pentru monitorizarea impactului hidroenergetic asupra ecosistemelor fluviale transfrontaliere, 2021).

Cel mai mare afluent pe teritoriul Republicii Moldova a fluviului Nistru este râul Răut, care își ia începutul în nordul Republicii cu lungimea de 286 km. Suprafața bazinului Răutului constituie 40% din suprafața Nistrului de pe teritoriul Moldovei. Răut influențează scurgerea fluviului Nistru doar în perioada viiturilor de primăvară și revărsării apelor înalte în timpul ploilor abundente vara-toamna. Afluenții mai mici: râurile Bâc, Botna, Ichel, de asemenea, puțin influențează scurgerea Nistrului (Zubcov, 2012). În bazinul r. Răut se află puncte administrative mari, obiecte industriale și agricole. Pe râul Răut este amplasat orașul Bălți cu o populație de circa 125,0 mii de oameni. În afară de Bălți, pe afluent sunt amplasate așa localități, ca: Biruința, Mărculești, Florești, Orhei. Cea

mai mare parte a bazinului hidrografic a Răutului este acoperită de câmpuri agricole (Dobrojan, Stratulat, Dobrojan, 2014). În bazinul r. Răut, rețeaua fluviatilă este bine dezvoltată, iar în limitele ei se numără 935 râuri cu lungimea totală de 3720 km, printre care predomină râurile mici cu o lungime de până la 10 km. În drumul său spre Nistru, Răutul captează apele râulețelor Copăciancă, Cubolta, Căinari, Ciuluc, Cula și Cogâlnic (Anuar SHS, 2015).

Albia este puțin șerpuitoare, în unele sectoare, în cursul de mijloc al râului, albia se pierde în lunca înmlăștinată, în unele locuri ea este barată, formând-se iazuri și lacuri cu o lungime de 0,4-1 km, lățimea de 70-150 m și adâncimea de 1,2-2 m. Regimul hidrologic al râului are un caracter instabil: pentru el sunt caracteristice revărsările de primăvară, viituri în timpul verii și etiaje în perioada de vară-toamnă. Alimentarea râului este mixtă, debitul mediu al apei oscilează între 8 și 15 m³/s (Duca ș.a., 2010).

Al doilea afluent important al Nistrului este râul Bâc care are izvor în partea de sud-est a Codrilor lângă s. Temeleuți. Lungimea râului este de 155 km, suprafața de captare a apelor – 2150 km². Albia este neramificată, cu lățimea până la 4 m, slab meandrată, iar pe sectorul dintre or. Strășeni și or. Vatra este foarte meandrată, în aval de s. Mereni – canalizată, pe alocuri puțin pronunțată și se pierde în lunca inundabilă, înmlăștinată. Lățimea râului este de 8-12 m, iar adâncimea de 0,1- 0,2 m, în unele grinduri ajungând până la 0,8 -1,0 m, viteza cursului 0,1- 0,2 m/sec. Malurile predominant sunt abrupte, cu înălțimea 0,2 - 2,5 m, iar de la confluența cu r. Ișnovăț până la s. Bulboaca - înălțimea atinge 7 m (Anuar SHS, 2015). Viteza obișnuită a apei în râu este egală cu 0,1-0,3 m/s, iar mai jos de colectarea apelor reziduale ale or. Chișinău – până la 0,9 m/s. Fundul râului este nămolos sau nămol-nisipos. Malurile sunt, de cele mai dese ori, prăpăstioase, cu o înălțime de 0,2-2,5 m, iar în unele locuri – până la 5-7 m (Neculiseanu ș.a., 2015).

Râul Bâc traversează câteva orașe, cum sunt Călărași (25,0 mii locuitori), Strășeni (12,0 mii), și mun. Chișinău (770,0 mii), orașul Anenii-Noi (12,0 mii) și primește deversări de la stațiile de epurare a apelor uzate urbane. Peste 60% a bazinului hidrografic r. Bâc reprezintă câmpurile agricole până la albia râului, în absența unei zone de protecție a râului (Gillefalk, Lindberg, 2013). Pe lângă deversările urbane, calitatea apelor Bâcului este influențată și de bazinul de acumulare Ghidighici, în jurul căruia este amplasată zona de recreare a capitalei.

Prutul este al doilea după mărime râu al Moldovei. El izvorăște pe cel mai înalt vârf (m.Goverla) al Carpaților Ucraineni, lângă s.Vorohta. Lungimea râului este de 953 km, în hotarele Moldovei - 695 km, suprafața bazinului hidrografic - 27500 km² (Rusu et al., 2012). Pentru bazinul

hidrografic al r. Prut este caracteristic prezența unui număr mare de afluenți mici și lipsa celor mari. Pe teritoriul Republicii Moldova sunt r. Camenca, r. Ciuhur, r. Racovăț, r. Gârla Mare, r. Nârnova, r. Lăpușna și r. Sărata s.a., În limitele Republicii Moldova, bazinul Prutului este constituit din roci sedimentare de vârstă neogenă, cretacică și siluriană.

În cursul său superior râul Prut are proprietăți ale unui râu tipic montan cu curgerea rapidă și multe praguri. În cursul mijlociu valea râului se îngustează, Prutul formează meandre, viteza scade până la 1.5m/s. Spre sud valea râului devine mai largă (5-6 km) cu malurile joase, cursul râului devine liniștit, În cursul său inferior valea râului Prut se lărgeste considerabil până la 8-10 km râul formează meandre, lățimea albiei variază între 50 și 180 m, adâncimea maximă e de 6-7 m iar viteza se micșorează până la 0,7 m/s (Bejan et al., 2016). Aproximativ 3 milioane de oameni locuiesc în bazinul hidrografic, inclusiv 890000 de persoane în Moldova. Orașele importante din regiune sunt Cernăuți (Ucraina), Iași (România), Ungheni, Leova și Cahul în Moldova.

Prutul își varsă apele în Dunăre, la 174 km de la delta lui, reprezentând, astfel, ultimul afluent mare de stânga al unuia dintre cele mai mari râuri ale Europei.

După caracterul alimentării și regimul hidrologic, r.Prut se aseamănă cu fl.Nistru, dar, evident, are un debit mai mic de apă - cca 2,9 km³. În regiunea montană Prutul are o vale în formă de V cu lățimea de 3 km, iar de la or. Lipcani în jos pe cursul râului - o formă de trapez, cu lățimea de la 3-7 km până la 12 km în deltă. Precipitațiile atmosferice reprezintă sursa principală de alimentare.

În 1978, la o distanță de 560 km de la gura r.Prut, a fost construit lacul de baraj Costești-Stânca cu lungimea de 60-90 km, lățimea medie - 1 km, suprafața - 59 km², adâncimea lângă baraj - 41,5 m, adâncimea medie - 12,5 m, volumul deplin - 735 mln m³. Lacul are o reglare sezonieră și schimbul total al apei în el are loc la fiecare 4 luni. Lacul de baraj constă dintr-o mulțime de golfuri, iar de-a lungul malurilor există numeroase izvoare. Centrala hidroelectrică Costești-Stânca este o stație comună a României și a Republicii Moldova, aspectele ecologice ale r. Prut în aval de baraj fiind rezolvate în comun. Schimbările hidrologice sunt vizibil mai mici decât în bazinul hidrografic al fl. Nistru. În consecință, în r. Prut s-au păstrat proprietățile caracteristice pentru ecosistemele lotice (Ghid metodologic pentru monitorizarea impactului hidroenergetic asupra ecosistemelor fluviale transfrontaliere, 2021).

2.2 Prelevarea probelor

Schema amplasării stațiilor de colectare a probelor este prezentată în Figura 2.3. și în Anexa 1. Probele de apă și sedimente au fost colectate în perioada anilor 2016-2020 din fluviul Nistru și râul Prut. Probele din râuri Răut și Bâc au fost colectate în 2018.

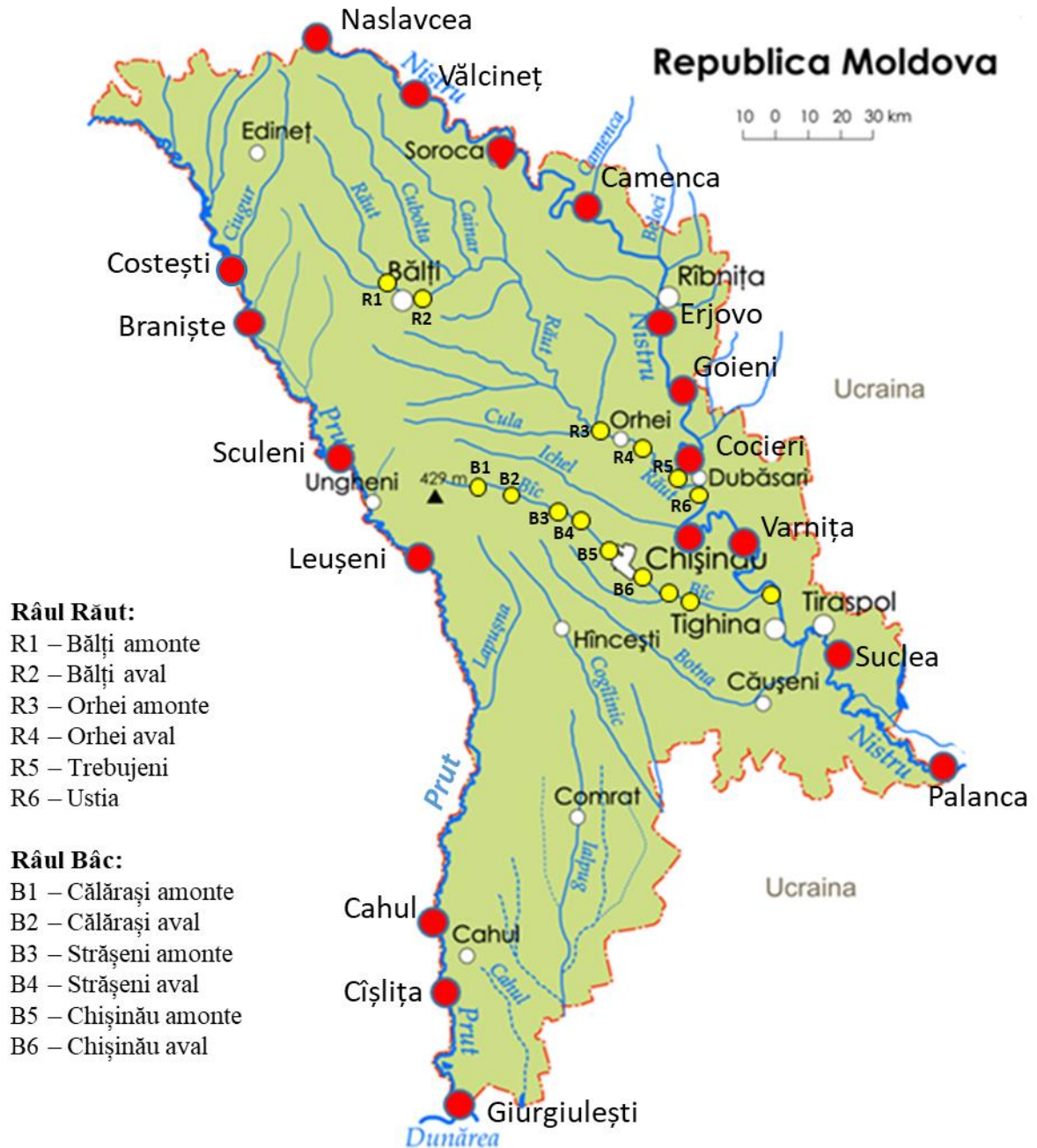


Fig. 2.3. Schema locurilor de colectare a probelor de apă și depunerilor subacvatice.

Probele de apă au fost colectate conform standardului ISO (SM EN ISO 5667-6:2017) în volumul de 1L în recipiente din sticlă întunecată. Probele de apă au fost păstrate la temperatura de 4 °C înainte de procesul de extracție. În total au fost colectate aproape 200 probe de apă.

Depunerile subacvatice au fost colectate cu ajutorul prelevatorului de tip benă (Ekman) conform Ghidului de prelevare a probelor hidrochimice și hidrobiologice (2015) în care autoarea a participat la elaborarea capitoului *Prelevarea suspensiilor și sedimentelor* (Jurminskaia, Bagrin, Zubcov, Borodin, Ivanova, 2015, pp.9-11, 40-42).

La fiecare loc de colectare stratul superior (0-5 cm) ale depunerilor subacvatice de la fiecare proba triplicată a fost combinat pentru a forma o probă compozită. În total au fost colectate 108 de probe compozite. Probele au fost uscate la temperatura camerei, fărâmițate trecută prin site (1 mm) și omogenizată cu ajutorul morii de laborator. În continuare probele au fost plasate în sacoșe din polietilenă și păstrate la -20 °C până la analiză ulterioară (Figura 2.4).



Fig. 2.4. Colectarea depunerilor subacvatice cu ajutorul benei Ekman (a), uscarea probelor (b), mărunțirea probelor cu ajutorul morii de laborator Pulverisette® 2, Fritsch (c).

Pentru determinarea acumulării POP în material biologic au fost alese 2 specii de pești larg răspândite în ecosistemele fl. Nistru și r. Prut: una din speciile detritogagi- plătica (*Abramis brama* L.) și una din speciile răpitori - bibanul (*Perca fluviatilis* L.) colectați cu plasă în aval de lacul de acumulare Dubăsari (Figura 2.5).



Fig. 2.5. *Abramis brama* L. și *Perca fluviatilis* L. utilizați pentru analiza nivelului de acumulare a pesticidelor.

Au fost efectuate măsurări gravimetrice clasice în ihtiologie (lungimile, masa corpului). Procesul de disecție s-a efectuat în laborator. Ulterior țesuturile și organele au fost plasate în folii de aluminiu și păstrate la -20 °C până la procesul de omogenizare și obținere a extractului necesar. Este foarte important procesul eliminării influenței grăsimilor în determinarea POP din material biologic (în cazul dat peștii).

Concluzii la capitolul 2

- Au fost prezentate caracteristicile fizico-geografice și hidrochimice (parțial) și hărțile bazinelor hidrografice ale ecosistemelor fluviului Nistru, inclusiv lacului de acumulare Dubăsari și afluenții Răut și Bâc, și ecosistemele râului Prut în limitele Republicii Moldova.
- A fost descrisă influența construcțiilor și funcționării centralelor hidroenergetice (CHE) care s-a reflectat asupra acestor 2 artere acvatice transfrontaliere fl. Nistru și r. Prut.
- A fost prezentată schema locurilor de prelevare probelor de apă și depuneri subacvatice.

INVESTIGAȚIILE PROPRII

3 METODOLOGIA ȘI TEHNICILE DE CERCETARE

Unul din obiectivele tezei de doctorat a fost însușirea și implementarea în procesul de cercetare a metodelor noi și tehnicilor de analiză performante privind determinarea substanțelor organice persistente în ecosistemele acvatice. Pentru accelerarea acestui proces, au fost realizate și 2 granturi de doctorat în cadrul Laboratorului Poluanților Organici Persistenți din Universitatea Științelor Agricole din Uppsala (Suedia) (Programul Visby), care s-au finisat cu o lucrare publicată în revista *Chemosphere* (Ivanova et al., 2021).

Participarea în calitate de voluntar în cadrul a 2 proiecte internaționale: MIS ETC 1676 *Cooperare interdisciplinară transfrontalieră pentru prevenirea dezastrelor naturale și reducerea poluării mediului în Euroregiunea Dunărea de Jos* din cadrul Programul Operațional Comun România-Ucraina-Republica Moldova 2007-2013 și BSB 27 *Rețea de cooperare interdisciplinară în bazinul Mării Negre pentru monitorizarea comună durabilă a migrației compușilor toxici în mediu, evaluarea îmbunătățită a stării ecologice și a impactului substanțelor dăunătoare asupra sănătății umane, și prevenirea expunerii populației* – MONITOX în cadrul Programului UE - Programul Operațional Comun Bazinul Mării Negre 2014-2020, a permis editarea a 2 Ghiduri metodologice în engleză și română cu contribuția autorului în elaborarea unor capitole.

3.1 Caracteristica tehnicilor analitice utilizate

Metoda cromatografiei gazoase este cea mai eficientă metodă de separare a substanțelor din amestecuri multicomponente volatile și semivolatile. Această metodă a câștigat rapid acceptarea generală, deoarece a fost introdusă în momentul în care erau necesare controale analitice îmbunătățite pentru a depăși limitările vechilor metode de laborator. Actualmente, cromatografia gazoasă este o tehnică bine cunoscută, doar și destul de costisitoare, utilizată pe scară largă la nivel mondial pentru analiza aproape al oricărui tip de compus organic, chiar și a celor care nu sunt volatili în starea inițială, dar pot fi transformați în derivați volatili (Poole, 2003; Mcnair, 2019).

Această metodă a fost utilizată și în investigațiile noastre prin precizarea și implementarea mai multor tehnici de laborator, în special, privind prelevarea și pregătirea materialului pentru analize, și prin utilizarea diferitor accesorii și echipamente sofisticate. Aspectele metodologice au

fost publicate în 3 ghiduri, care sunt implementate în procesul didactic și de cercetare al la Universității „Dunărea de Jos” din Galați, platforma internațională interdisciplinară pentru investigarea mediului de trai INPOLDE (anexa 8), și în Institutul de Zoologie.

Metodele de cromatografie pot fi divizată în 2 etape – prelevarea materialului de analiză și, nemijlocit, procesul de măsurare instrumentală. Prelevarea materialului se efectuează conform diferitor tehnici de colectare, extracție, purificare și concentrare a probei. Măsurarea instrumentală constă în injectarea unei probe în cromatograful unde amestecul de compuși, împreună cu solventul este trecut în stare gazoasă. În coloană cromatografică are loc separare a fiecărui compus care este ulterior detectat. Diagramă procesului cromatografiei gazoase este prezentată în Figura 3.1.

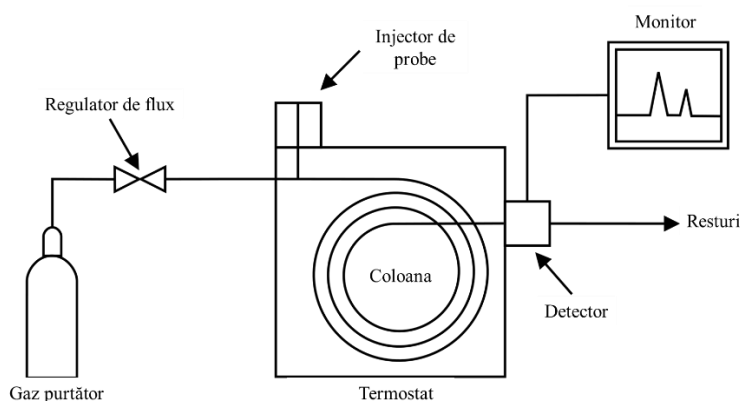


Fig. 3.1. Diagrama procesului cromatografiei gazoase (Bogdevici, Ene, 2015).

Un detector deosebit de comun atât pentru cromatografia de gaze, cât și pentru cromatografia lichidă este spectrometrul de masă (MS), care convertește fiecare analit dintr-o specie neutră din punct de vedere chimic într-un cation pozitiv, rupând de obicei diferite legături în încercare. Detectarea masei părților individuale (numite fragmente) permite identificarea concludentă a structurii chimice a analitului.

Spectrometria de masă este cea mai sensibilă metodă de analiză structurală, fiind o tehnică microanalitică. Spectrometria de masă poate fi considerată o tehnică excepțională în măsurarea greutăților moleculare relative și identificarea structurilor necunoscute, cu posibilitatea de a oferi informații structurale detaliate despre majoritatea componentelor prezente în probe.

În combinație aceste două metode, cromatografia gazoasă cuplată cu spectrometria de masă (GC-MS) se aplică cu succes în diverse domenii de analiză, în analize calitative și cantitative,

precum criminalistica, medicina, industria farmaceutică și alimentară, analiza mediului etc. Tehnica GC-MS permite analiza de concentrații de ordinul pg/mL și mai mici (Iordache, 2011).

Laboratorul Hidrobiologie și Ecotoxicologie al Institutului de Zoologie, în cadrul căruia sau realizat investigațiile proprii, este dotat cu cromatograful gazos, model "Agilent 8860 GC System" cuplat cu detector "5977B MS Detector" și coloană de separare model Elite MS-5 cu precoloană (Figura 3.2).

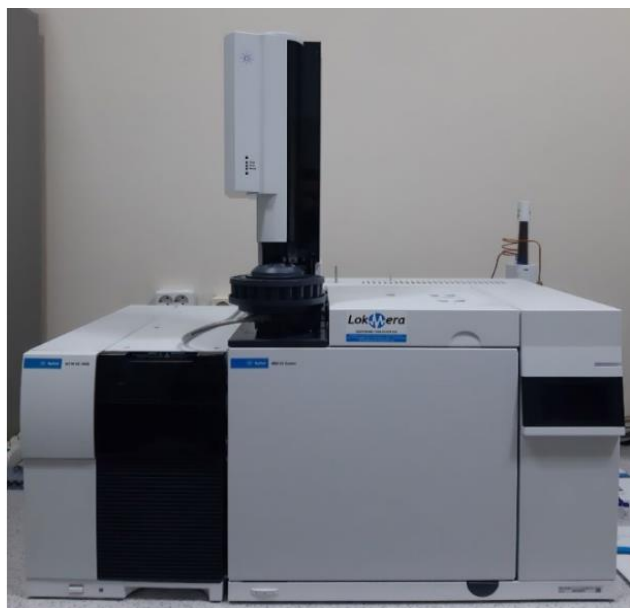


Fig. 3.2. Imaginea unității GC-MS, model "Agilent 8860 GC System" cuplat cu "5977B MS Detector"

3.2 Proceduri analitice

Extracția din probe de apă s-a efectuat conform metodelor SM SR EN ISO 6468:2007 și EPA 3510C care este descrisă în Ghidul de prelevare a probelor hidrochimice și hidrobiologice (2015, pp. 9-11, 40-42) și Tehnici analitice de înaltă performanță pentru monitorizarea substanțelor toxice din mediu (2021, pp. 57-64 și pp.142-149), în care autorul a participat la elaborarea capitolului *Cromatografia gazoasă cu detector de masă (GC-MS) pentru analize de mediu* (Ciornea, Ivanova, Zubcov, Ene, 2021).

Schema analitică utilizată în procesul cercetării este prezentată în Figura 3.3. Pe scurt, probele de apă (500 ml) au fost extrase cu diclorometan prin metoda extracției lichid-lichid. Volumul final al extractelor (60 ml) a fost redus până la 1 ml și apoi purificat pe coloane umplute cu silica gel activat conform metodei prevăzute de către EPA 3630C. Extractele după purificare au fost

reduse până la 1 ml cu schimbul solventului pe hexan în procesul concentrării cu ajutorul evaporatorului cu rotație IKA® RV10 digital (Figura 3.4 b).

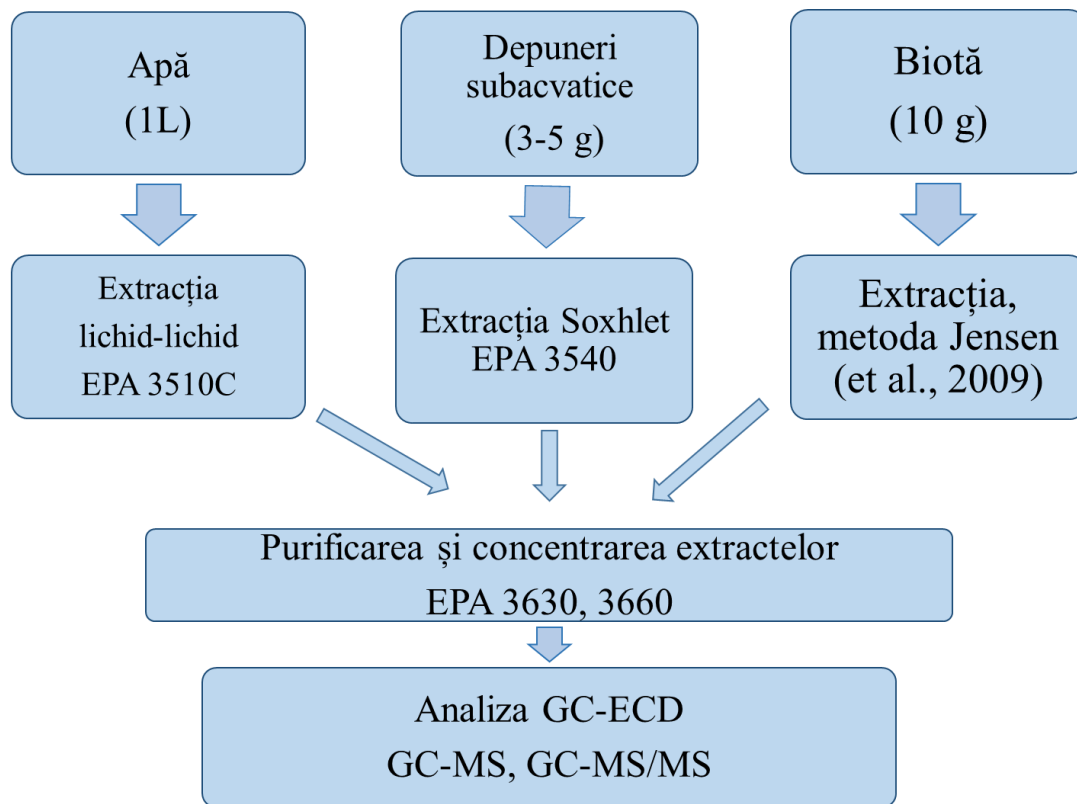


Fig. 3.3. Schemă analitică utilizată în procesul cercetării.

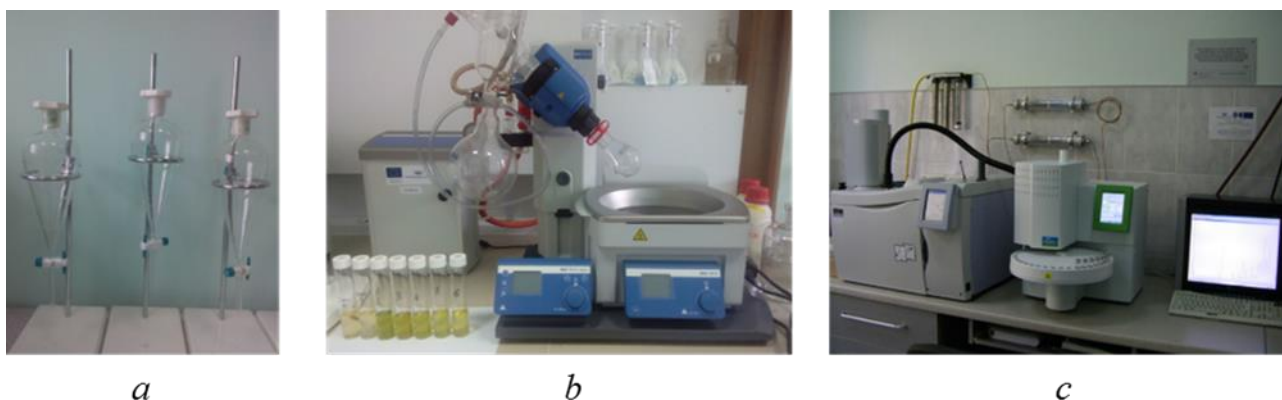


Fig. 3.4. Etapele și accesoriile de laborator pentru extracția și analiza probelor de apă. Pâlnii de separare (a) utilizate în procesul de extracție lichid-lichid. Evaporator cu rotație (b) utilizat pentru concentrarea extractelor. Cromatograf cu detector cu capturare de electroni (ECD) (c) utilizat în analiza POP.

Analiza cantitativă a extractelor de apă a fost efectuată prin metoda cromatografiei gazoase cu ajutorul gas cromatografului Clarus 500 (Perkin Elmer, SUA) echipat cu detector cu capturare de electroni (ECD), (Figura 3.4 c). A fost utilizată coloana capilară Elite CLP (Perkin Elmer, SUA), 30m × 0,32mm ID, cu grosime de strat 0,5 μm. În calitate de gas purtător a fost utilizat azot cu viteza de 1,3 mL/min.

Regimul termic a fost programat la 80 °C, ținut 1 minut, apoi majorat la 245 °C cu 10 °C /min și crescut până la 310 °C cu 5 °C /min pentru 2 minute de păstrare. Injectarea directă a fost efectuată la temperatura injectorului de 225 °C cu ajutorul autosamplerului. Exemplele de curba de calibrare și cromatogramele obținute în procesul analizei sunt prezentate în Figura 3.5.

Extractele din sedimente subacvatice și din pești au fost analizate la cromatograful gazos (GC 7890A, Agilent Technologies), (Figura 3.6 e) cuplat cu mass spectrometru cu triplu cuadropol (7010 GC-MS/MS Triple Quad, Agilent Technologies). Cromatograful a fost operat în modul splitless (nedivizat) cu volumul de injectare 2μL. A fost utilizată o coloană capilară din silice topite DB5 (60 m x 250 μm id x 0.25 μm, Agilent Technologies). Programul pentru cuptorul GC a fost următorul: start la 190 °C (păstrat 2 minute), apoi majorat cu 3 °C /min până la 250 °C, și a continuat majorarea până la 310 °C cu 6 °C /min (păstrat un minut). În calitate de gas purtător a fost utilizat heliu cu viteza de 2 mL/min. Mass spectrometrul a fost operat în modul de electro-ionizare (EI) la 70 eV.

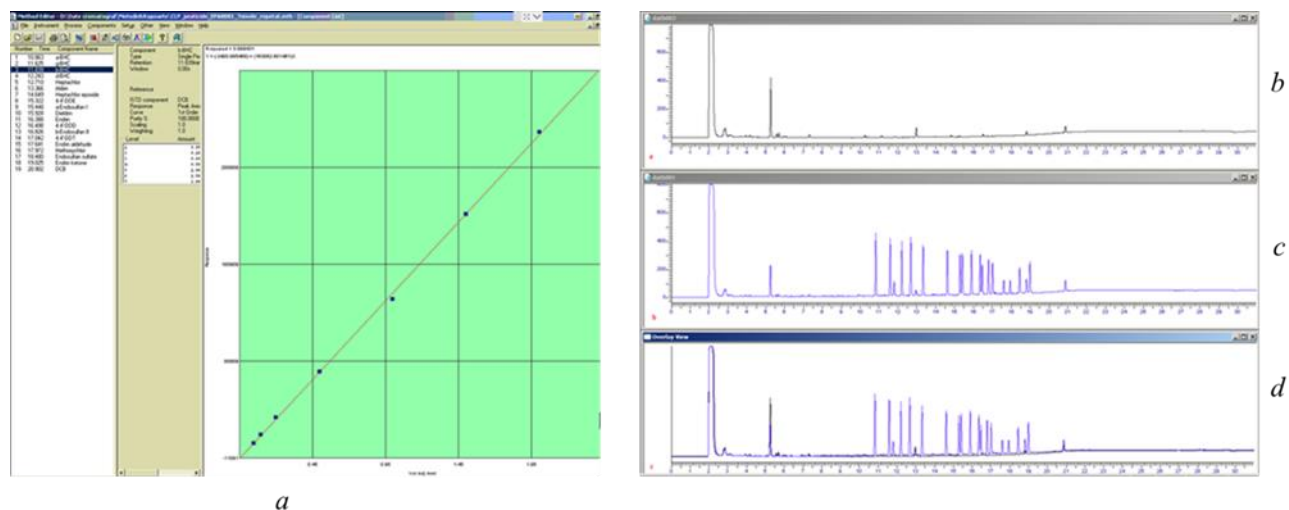


Fig. 3.3. Curba de calibrare pe exemplul pesticidului analizat β -HCH (a), cromatograma probei de apă din râul Prut (b), cromatograma soluției standard în hexan (c), cromatogramele din b) și c) suprapuse pentru comparație.

Temperatura sursei de ioni a fost ținută la 300 °C și linia de transfer dintre GC și MS/MS a fost setată la 310 °C. Azot (N₂) a fost utilizat ca gaz de coliziune și heliu (He) în calitate de gaz de stingere în celula de coliziune. Compușii țintă au fost monitorizați în regimul de monitorizare de multe reacții (MRM). Pentru evaluarea datelor a fost utilizat programul Agilent MassHunter Quantitative Analysis (pentru QQQ).

Probele de depuneri (3 g de masa uscată) au fost extrase prin metoda Soxhlet timp de 16 ore în acetona:hexan (225 ml, 1:1, v/v) bazată pe metoda 3540C, US EPA (Figura 3.3, Figura 3.6).

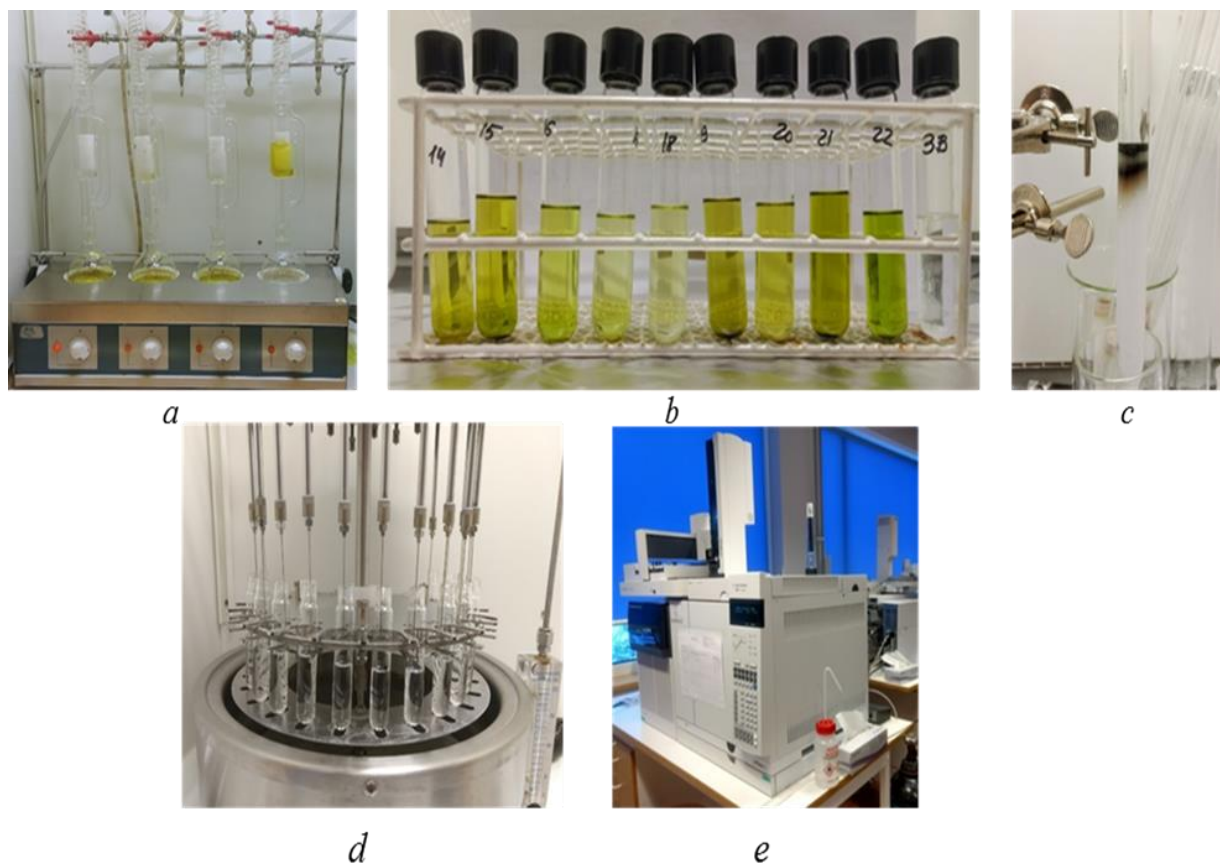


Fig. 3.6. Procesul de extracție probelor de depuneri: extracția Soxhlet (a), purificarea și concentrarea extractelor (b, c, d). Analiza extractelor cu ajutorul cromatografului gazos cuplat cu mass-detector (e).

O parte de material a fost prelucrat prin metoda Soxhlet automatizată (Soxtec® Avanti 2050) timp de 2 ore în acetonă/hexan (60 ml, 1:1, v/v). După extracția Soxhlet, extractele au fost evaporate cu sistemul Biotage TurboVap II® până la 1 ml în baie de apă la 40 °C și sub un flux blând de azot. Ulterior, 3 g de cupru activat a fost adăugat pentru înlăturarea compușilor sulfurați din extract conform metodei de purificare EPA 3660.

Purificarea extractelor s-a efectuat pe coloane din sticlă umplute cu silica gel activat (3g), silica gel tratat cu acid sulfuric concentrat (6 g) și sulfat de sodiu (3 g). Compuși analizați au fost eluați cu 60 ml de hexane:diclorometan (4:1, v/v). Volumul colectat a fost din nou evaporat până la 0,5 ml. Solventul a fost schimbat la isoctan și probele au fost transferate în fiole pentru GC. Probele au fost evaporate până la 150 μ L cu ajutorul evaporatorului Organomation N-EVAP Nitrogen Evaporator (Figura 3.6 d).

Analiza poluanților organici în probele de pești a fost efectuată conform metodei de extracție elaborate de către (Jensen, Lindqvist, Asplund 2009). Eșantioanele cântărite (Figura 3.7 a – d) au fost omogenizate cu 25 ml de propanol-2 și izo-hexan: eter dietilic (3:1, 20 ml), apoi, după centrifugarea lor, faza lichidă a fost trecută în pâlnia de separare, unde a fost adăugată soluția apoasă de acid clorhidric (50 ml).

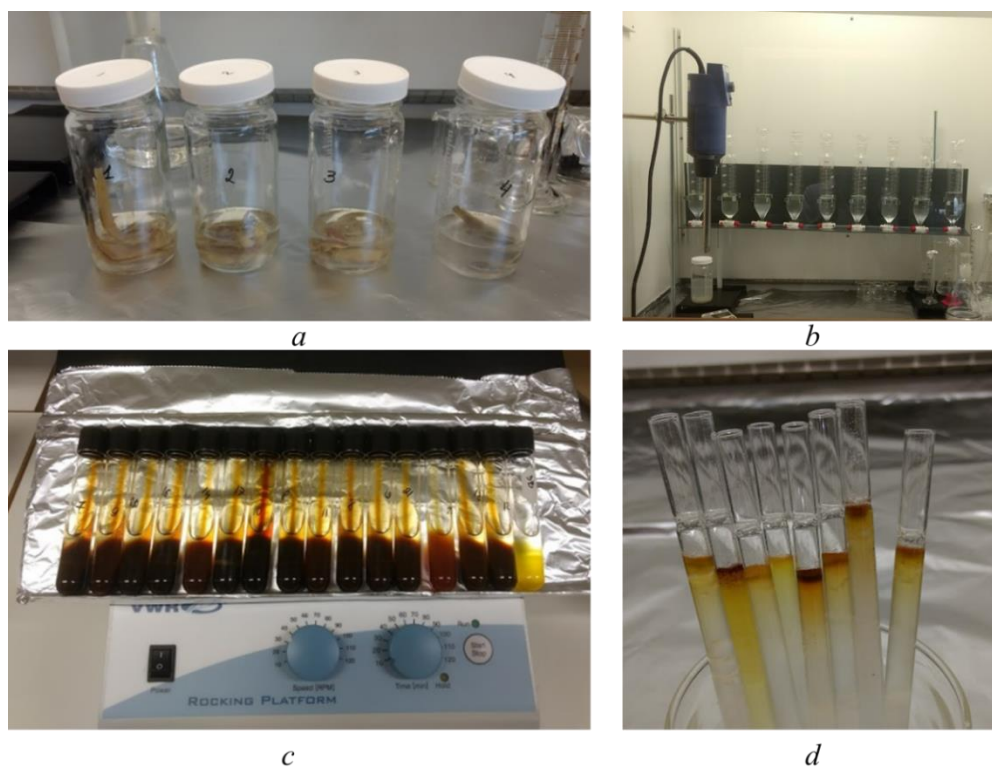


Fig. 3.7. Procedura de extracție a compușilor organici persistenti și curățire a extractelor din probele de pești: *a* – omogenizarea cu solvenții, *b* – separarea fracțiilor, *c* – dezintegrarea lipidelor cu acid sulfuric, *d* – purificarea extractelor pe coloană cu silica gel.

După o agitație ușoară, rezultată în separarea fracțiilor, fracția organică a fost decantată și lăsată să se evaporeze. Înlăturarea lipidelor din extracte a fost efectuată cu ajutorul acidului sulfuric

concentrat. Pentru purificarea extractelor au fost utilizate coloane umplute cu silicagel acidifiat și sulfat de sodiu anhidru (Figura 3.7 c și d). Concentrarea până la volum de final 0,3 ml a fost efectuată sub un flux ușor de azot.

Conținutul de carbon organic total (TOC) a fost determinat în conformitate cu procedura standardizată SS-ISO 10694. Procedura prevede arderea uscată la 1320 de °C și analiza elementală la instrumentul TruMac (Leco Corporation, St-Joseph, USA, Figura 3.8).



Fig. 3.8 Macro Analizator TruMac CNS pentru determinare simultană a conținutului de carbon, azot și sulf în probe solide.

3.3 Asigurarea și controlul calității

Asigurarea și controlul calității au fost aplicate pentru toate probele (Tehnici analitice de înaltă performanță pentru monitorizarea substanțelor toxice din mediu, 2021, pp.57-64 și pp.142-149; Ivanova et. al., 2021). Pentru a reduce riscul contaminării de fond în timpul preparării probelor, toată sticlăria a fost curățită și încălzită la 400° C. Recipientele de sticlă au fost clătite cu acetonă.

Înainte de extracție, echipamentul Soxhlet, inclusiv extractorul de Soxhlet, degetarul de celuloză și balonul cu fundul rotund de 500 ml, au fost curățate utilizând Soxhlet peste noapte cu acetonă:n-hexan (200 mL, 1:1, v/v).

Pentru a determina orice contaminare posibilă o probă control a fost pregătită pentru fiecare lot de 8 probe. Pentru compușii țintă care au fost prezenți în proba de control, a fost aplicată corecția ulterioară asupra lotului respectiv de probe. Pentru asigurarea calității câte douăsprezece probe martor au fost incluse în procedura de extracție. Înainte de extracție la fiecare probă a fost adăugat

standard intern marcat cu carbon isotopic (^{13}C). Standardul de recuperare marcat cu carbon isotopic (^{13}C) a fost adăugat în probă înainte de injectare (Tabelul A3 în Anexa 3).

Compușii analizați și reagenții chimici utilizați în acest studiu sunt specificați în Tabelul A2 Anexa 2. În acest studiu au fost analizați: 17 pesticidele organoclorurate printre care următorii compuși: α -, β -, γ , δ -HCH, HCB, *o,p'*-DDT, *p,p'*-DDT inclusiv și produșii lor de transformare: *o,p'*-DDD, *o,p'*-DDD, *p,p'*-DDD și *p,p'*-DDE, heptaclor, heptaclor epoxid, endosulfan I și II, endrină aldehidă, și endrină cetonă. A fost analizat grupul din 20 de congeneri ai BPC și 34 de congeneri ai DEPB și 16 compușii HAP.

Pentru prelucrarea datelor au fost utilizate softuri STATISTICA 10 și Microsoft Office Excell.

Concluzii la capitolul 3

- În procesul de cercetare a poluanților organici persistenti în ecosistemele acvatice (apă, mълuri, material biologic) au fost implementate metodele ajustate și tehnicile analitice performante, și în procesul de prelevare a probelor de apă cu cantități sporite de suspensii se recomandă filtrarea *in situ* până la fixarea probelor;
- Metodele, tehnicile de laborator, echipamentul și instrumente analitice au fost aprobate în laboratoare specializate, precum laboratorul Hidrobiologie și Ecotoxicologie din cadrul Institutului de Zoologie, Laboratorul Poluanților Organici Persistenti din Universitatea Științelor Agricole din Uppsala (Suedia);
- Metodele și tehnicile de laborator au fost descrise și publicate într-un articol cu IF 7 și în 2 ghiduri metodologice editate cu suportul proiectelor internaționale;
- Metodele și tehnicile de laborator editate în ghidurile metodologice sunt implementate în procesul didactic pentru studenți, masteranzi, doctoranzi și în procesul de cercetare în cadrul Platformei internaționale, interdisciplinare INPOLDE ale Universității Dunărea de Jos din Galați (Acte de implementare, decembrie 2021).

4 POLUANȚII ORGANICI PERSISTENȚI ÎN ECOSISTEMELE ACVATICE ALE REPUBLICII MOLDOVA

4.1 Pesticidele organoclorurate în apele ecosistemelor fluviului Nistru și râului Prut

Dintre compuși organoclorurați analizați, prin utilizarea standardului de 17 pesticide, în majoritatea probele de apă prelevate din fluviul Nistru (colectate în aval de barajul hidroenergetic Naslavcea, s. Vălcineț, or. Soroca, or. Camenca, din lacul de acumulare Dubăsari: stațiuni Erjova, Goieni, Cocieri și din Nistrul inferior: stațiuni Vadul-lui-Vodă, Varnița, Sucleia și Palanca) în majoritatea probelor au fost depistați patru izomeri al HCH (α -HCH, β -HCH, γ -HCH, δ -HCH), DDT și trei izomeri al DDT (p,p'-DDT, p,p'-DDD, p,p'-DDE).

Pesticidul hexaclorociclohexan (HCH) tehnic reprezintă un amestec de izomeri: α -HCH -55-80%, β -HCH 5-14%, γ -HCH 8-15%, și δ -HCH- 2-16%. De menționat că este un pesticid destul de persistent în mediu și destul de toxic pentru organismele acvatice și cele terestre, inclusiv și pentru viața umană (Nollet, Rathore, 2019). HCH mai este cunoscut sub denumire de lindan care este format aproape de 100% din izomerul γ -HCH (Breivik, Pacyna, Münch, 1999).

De constatat că pesticidele organoclorurate și în special HCH au fost în atenția cercetătorilor laboratorului în anii 1970-1980, când acest pesticid a fost pe larg utilizat în agricultura Republicii Moldova. În perioadă această concentrațiile izomerilor α - HCH și γ -HCH în apele fl.Nistru în sectorul inferior au atins valori de 1,0 $\mu\text{g/L}$ cu media de 0,5 $\mu\text{g/L}$ fiind de la zeci până la o sută de ori mai mare de cele actuale. Izomerul γ -HCH, în trecut, a fost depistat în toate probele de apă colectate din fl.Nistru, dar α -HCH numai în 52-62% de probe. A fost stabilită și o corelație între HCH în fl. Nistru și cantitatea pesticidului utilizat în bazinul hidrografic a fluviului, în limitele Republicii Moldova (Синельникова, Давыдова, 1990; Синельникова, Богонина, 1990).

Cele mai înalte concentrații γ -HCH în anii 1977-1987 au fost înregistrate în Nistru pe porțiunea Otaci-Soroca în diapazonul de la 2,4 până la 3,0 $\mu\text{g/L}$, apoi în lacul de acumulare Dubăsari concentrațiile γ -HCH se diminuează până la 0,30 $\mu\text{g/L}$, dar pe porțiunea Olănești-Maiaki periodic creștea până la 1,0-2,0 $\mu\text{g/L}$ (din arhiva Laboratorului de Hidrobiologie și Ecotoxicologiei a Institutului de Zoologie).

Izomerul γ -HCH a fost depistat aproape în toate probele de apă, colectate din fl. Nistru, în 2016-2020, oscilând în diapazonul de concentrații de la 52 ng/L până 114 ng/L, fiind maxime la Naslavcea (Figura 4.1.) și constituind pentru fl. Nistru în perioada de vegetație în mediu $67 \pm 7,6$

ng/L, astfel dinamica concentrațiilor pe cursul fluviului este de zeci de ori mai mică cu anii 1977-1987.

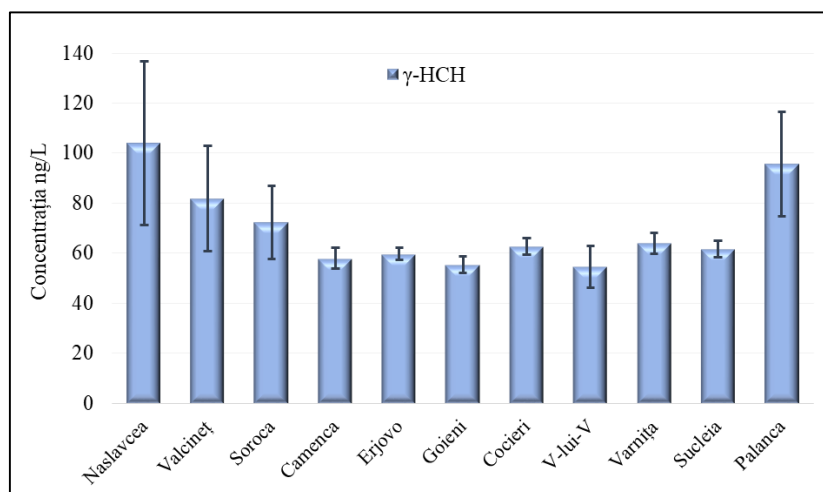


Fig. 4.1. Concentrația γ -HCH în probele de apă din fl. Nistru, anii 2016-2020.

Izomerii α -HCH, β -HCH și δ -HCH nu au fost depistați în toate probele analizate și numai în 7-10 % din probe de apă din fluviul Nistru, a fost înregistrat izomerul α -HCH în diapazonul de concentrații 20-70 ng/L, β -HCH în limitele 16-22 ng/L, și δ -HCH în limitele 3-11 ng/L.

Putem presupune că diapazonul mic al fluctuației concentrației izomerului γ -HCH pe porțiunea Erjova-Sucleia, în perioada de studiu, este o concentrație medie pentru apele Nistrului în limitele Moldovei, dar cele mai ridicate concentrații înregistrate pe porțiunea Naslavcea-Vălcineț și la Palanca indică existența unei surse de poluare.

În majoritatea lucrărilor științifice este dovedit că izomerii α -HCH, β -HCH sunt și mai stabili în mediu ambiant, dar sunt mai puțin solubili în apă în comparație cu γ -HCH (Srivastava, Kumar, 2019), ceea ce prezintă o dovadă de diferență vizibilă între conținutul mic al izomerilor α -HCH, β -HCH în comparativ cu conținutul izomerului γ -HCH depistat în toate probele de apă analizate.

În apele r. Prut în aval de lacul de acumulare Costești-Stânca până la Giurgiulești la 50-60 metri de la confluența r. Prut cu fl. Dunăre a fost depistat izomerul γ -HCH (Figura 4.2).

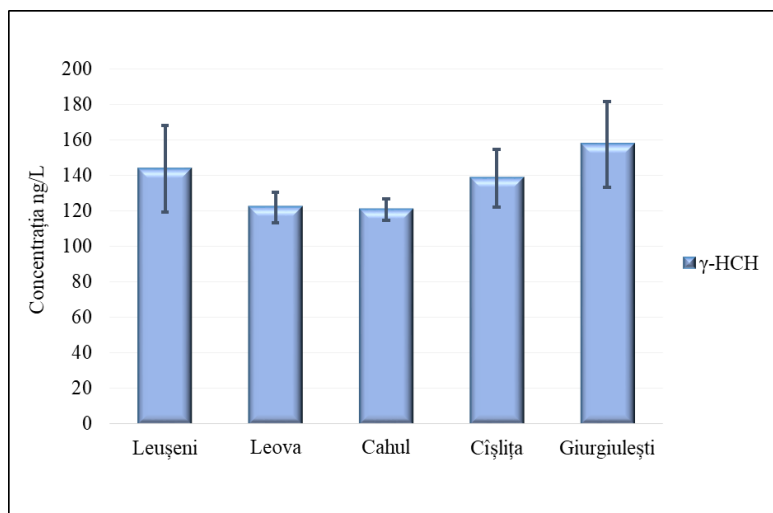


Fig. 4.2. Concentrația γ -HCH în apele de apă din r. Prut, anii 2016-2020.

A fost stabilit că în apele r. Prut concentrațiile izomerului γ -HCH (lindan) sunt vizibil mai înalte decât cele din fl. Nistru (figurile 4.1, 4.2.) oscilând în limitele 10-168 ng/L, fiind maxime la Giurgiulești. Pe porțiunea Leușeni – Giurgiulești valorile medii ale γ -HCH au constituit 138 ± 11 ng/L. A fost observată sporirea conținutului acestui izomer în aval de confluența cu r. Jijia – afluentul din partea dreaptă a r. Prut, care aduce cu apele sale și un volum sporit de suspensii (>600 mg/L). De notat că concentrații sporite ale POP au fost înregistrate în solurile și depunerile din bazinul hidrografic al râurilor Jijia și Bahlui (Dragan et al., 2006; Neamțu et al., 2009).

Pesticidul DDT și produsele lui de transformare au fost depistate în peste 70-80% de probe de apă colectate din fl. Nistru (Figura 4.3). Valorile concentrațiilor acestor compuși (p,p'-DDT, p,p'-DDD, p,p'-DDE) au variat de la limita de detecție - 2 ng/L, până la 45 ng/L.

Compusul p,p'-DDE este produsul descompunerii al DDT în condiții aerobe fiind foarte stabil în mediu de viață și având o toxicitate înaltă (Aislabie, Richards, Boul, 1997; Lin, Chang, 2007; Tcaciuc, 2018.). Pe tot cursul fluviului a fost depistat compusul p,p'-DDD și cel parental p,p'-DDT în concentrații care nu depășesc 50 ng/L, ceea ce denotă existența poluării proaspete cu acest pesticid, care este destul de rezistent și greu solubil în apă, în pofida faptului că deja mulți ani utilizarea lui este interzisă.

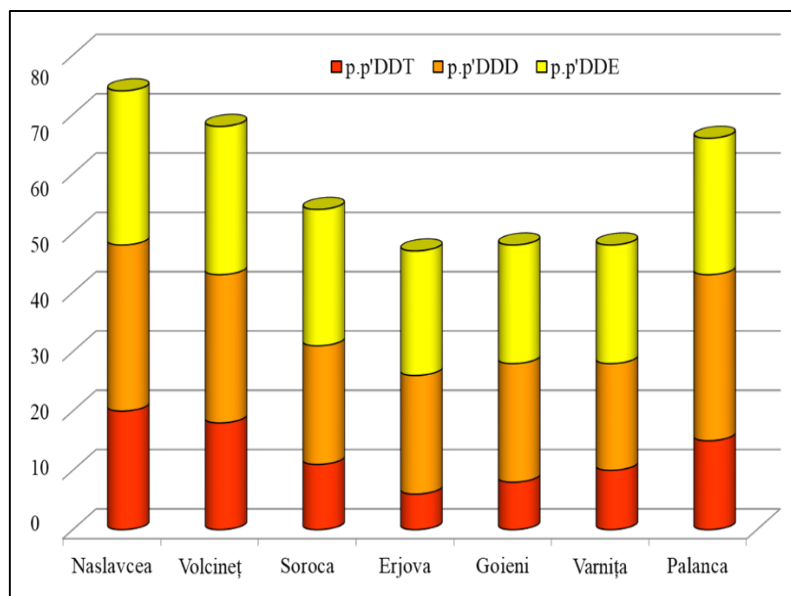


Fig. 4.3. Pesticidul DDT și produșii lui de transformare în apele fl. Nistru, anii 2016-2020.

Produsele de transformare a DDT sunt supuse degradării fotolitice și hidrolitice, însă prezența acestor compuși în apele de suprafață, în special al apele curgătoare este o dovadă de pătrundere a acestor compuși în corpurile acvatice prin scurgeri de suprafață în bazinul hidrografic și existența unei surse de poluare cu aceste substanțe în bazinul de captare a fluviului.

În anii 1977-1987 concentrația acestor substanțe toxice a fost mult mai mare – suma p,p'-DDT+ p,p'-DDD depășea 3,0 µg/L iar p,p'-DDE – atingea 3,3 µg/L, fiind maximă pe porțiunea Otaci- Camenca și în brațul fluviului – Turunciuc (din arhiva Laboratorului de Hidrobiologie și Ecotoxicologie).

În apele r. Prut concentrațiile compușilor DDT sunt mai înalte decât cele din fluviul Nistru. Ca exemplu, suma concentrațiilor p,p'-DDT+ p,p'-DDD + p,p'-DDE depășesc 150 ng/L, fiind maxime în aval de Leușeni. și la Giurgiulești (Figura 4.4). Valorile înregistrate în acest studiu au depășit valorile-limită pentru cerințele de calitate pentru apa de suprafață (Hotărâre Guvernului RM Nr. 890 din 12.11.2013).

Cele mai înalte concentrații au fost înregistrate la Giurgiulești, ceea ce, probabil, se datorează influenței a fl. Dunăre, în apele căruia concentrațiile POP în majoritatea cazurilor, sunt mai înalte (Vosniakos et al., 2012).

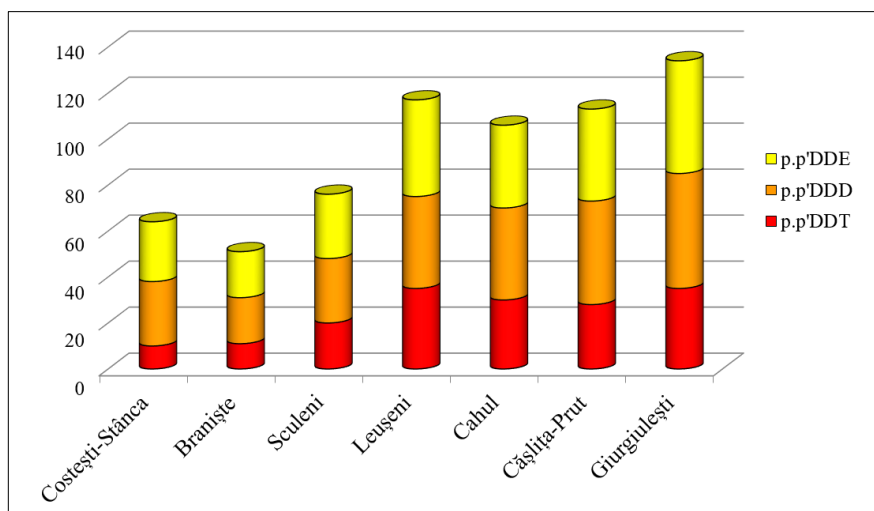


Fig. 4.4. Pesticidul DDT și produșii lui de transformare în apele r. Prut, anii 2016-2020.

Sporirea concentrației izomerilor p,p'-DDT, p,p'-DDD, p,p'-DDE pe porțiunea Leușeni – Cășlița-Prut, este provocată de cantitățile înalte ale suspensiilor în apele r. Prut, care nu au fost filtrate în procesul de prelevare.

Rezultatele de analiză a unor probe analizate cu și fără filtrare a suspensiilor confirmă această presupunere. Pentru a monitoriza migrația pesticidelor în apele cu conținutul sporit al suspensiilor, se propune analiza pesticidelor în probe de apă cu suspensii, paralel cu probe de apă filtrate nemijlocit în procesul de prelevare (*in situ*).

Cu regret nu dispunem de materiale proprii din anii precedenți privind dinamica izomerilor de DDT în r. Prut în afară de câteva probe din afluenții Prutului.

În afară de compușii HCH și DDT, în apele analizate au fost depistați trei compuși din grupa pesticidelor organoclorurate extrem de toxice nu numai pentru insecte, pentru hidrobionți dar și pentru viața umană, care sunt incluși în anexa III a Convenției Rotterdam și regulamentele Convenției de la Stockholm în anii 2010-2011: endosulfan, endrină aldehydă și endrină cetonă.

Endosulfan reprezintă un amestec de α și β -stereoizomeri. În apele fl. Nistru endosulfan a fost depistat în 7 % din probele analizate în cantități până la 57 ng/L (Naslavcea) și până la 35 ng/L (Palanca).

Prezența doar sulfatului de endosulfan în apă indică faptul că izomerii α - și β -endosulfan au fost supuși degradării esențiale, astfel încât nu au fost detectați de instrumentul analitic. Endosulfan este considerat un compus moderat persistent, perioada de înjumătățire a căruia în sol constituie 50 de zile (Barlas, Çok, Akbulut, 2006).

În mediu acvatic β -endosulfan are tendința mai mare decât α -izomer de a se adsoarba pe suprafața particulelor suspendate (WHO, 1984) și a se sedimenta în depunerile subacvatice ale corpurilor acvatice, prezentând un pericol pentru organismele acvatice (Kataoka, Takagi, 2013; Carriger et al., 2011).

Studiile recente demonstrează prezența endosulfanului și metaboliților lui în depuneri subacvatice și organisme acvatice în concentrații apropiate sau mai mari decât în apă (Ogbeide, Tongo, Ezemonye, 2015; Weston, 2004; Kim et al., 2020).

Printre pesticidele învechite și interzise astăzi se numără și endrina. Cu toate că acest pesticid era foarte eficient în aplicare, utilizarea și producerea lui a fost stopată încă în anii 1970 din cauza toxicității și persistenței lui. Totuși acest compus continuă să fie depistat în diferite compartimente ale mediului, în special în solurile terenurilor agricole unde acest pesticid a fost aplicat în trecut. Numeroase cercetări au demonstrat persistența endrinei în mediu, în special în sol, unde perioada de înjumătățire poate ajunge la 12 ani (Meijer et al., 2001; Matsumoto et al., 2009).

Nimerind în mediu acvatic endrina se adsoarbe foarte puternic pe suprafața suspensiilor și împreună cu ele se concentrează în sedimente. Prin așa mod ea este exclusă din matricea aposă, dar poate fi bioconcentrată de către organisme acvatice. În rezultatul proceselor de fotoliză a endrinei se formează doi produși de transformare: endrina aldehidă și endrina cetonă. În studiul nostru concentrația acestor doi compuși de degradare a constituit 61 și 57 ng/L respectiv. Absența sau prezența endrinei sub limita de detecție a instrumentului de analiză, dar și prezența produșilor de transformare a endrinei poate indica despre utilizarea acestor pesticide în trecut și nu despre o poluare curentă. Diferența dintre valorile concentrațiilor în locurile de prelevare poate fi cauzată de rata și condițiile de degradare diferite (Kuranchie-Mensah et al., 2012).

4.2 Hidrocarburi aromatice policiclice în apele fluviului Nistru și râului Prut

Hidrocarburi aromatice policiclice (HAP) datorită răspândirii lor intensive în mediul ambiant și din cauza toxicității înalte pentru organismele vii și posibilități de a se acumula în lanțul trofic al hidrobionților, prezintă un interes deosebit privind stabilirea proceselor de răspândire în mediu, inclusiv în ecosistemele acvatice. Spre deosebire de alți poluanți organici persistenți, dintre care majoritatea sunt interziși la nivel global pentru utilizare și producere, pătrunderea substanțelor HAP în mediu ambiant din surse primare este provocată de mai multe activități umane, cum ar fi producerea materialelor industriale și a produselor agricole, eliminarea gazele de echipament de la

autovehicule și alt transport, emisiile de la produse petroliere, combustia cărbunelui și a biomasei (Jiang et al., 2018; Soliman et al., 2019).

Prin urmare, soarta HAP în mediul ambiant prezintă astăzi o deosebită îngrijorare a comunității umane. Compușii HAP sunt omniprezenți în diferite componente ale mediului acvatic, deoarece intră în apele de suprafață în principal prin precipitațiile atmosferice, scurgeri de suprafață ale bazinelor hidrografice, ape uzate și scurgeri de ulei prin multiple procese legate de transport (Wu et al., 2019). Datorită persistenței biochimice a HAP (Haritash, Kaushik, 2009) și afinității lor puternice față de particule din apă (Майстренко, Хамитов, Будников, 1996), HAP se vor precipita împreună cu suspensiile în depunerile subacvatice unde se vor depozita pe o perioadă îndelungată (Li et al., 2017).

Riscul ecologic al poluării apelor naturale cu HAP de asemenea este legat de dificultatea determinării lor analitice, pentru că majoritatea compușilor se conține în apă în cantități foarte mici de nanograme și pikograme. HAP nu pot fi determinați cantitativ prin metode clasice care se utilizează în estimarea poluării ecosistemelor acvatice cu substanțe organice (precum sunt consumul chimic și cel biochimic de oxigen). În zilele de astăzi această clasă de compuși se analizează cu ajutorul tehnicilor analitice moderne prin metodele cromatografiei lichide de înaltă rezoluție și cromatografiei gazoase cuplate cu detectori: ultraviolet, fluorescent și spectrometrie de masă (LCHR-MS, LC-UV LC-fluorescent, GC-MS).

Valorile concentrațiilor ale Σ HAP analizați în probele de apă prelevate din fl. Nistru au variat de la 37 până la 109 ng/L. Valorile concentrațiilor compușilor individuali au variat de la n.d. până la 63 ng/L. Din 16 compuși de prioritate analizați în acest studiu au fost depistați 7 substanțe: naftalina (Np), acenaften (Ace), fluoren (F), fenantren(Ph), antracen (An), fluoranten(Fl) și piren (Py). Ceilalți compuși nu au fost depistați sau au fost sub limita de detecție a instrumentului analitic. Naftalina, fluoranten și piren au alcătuit 21, 20 și 13 % din conținutul HAP total, urmați de acenaften și antracen (Figura 4.5).

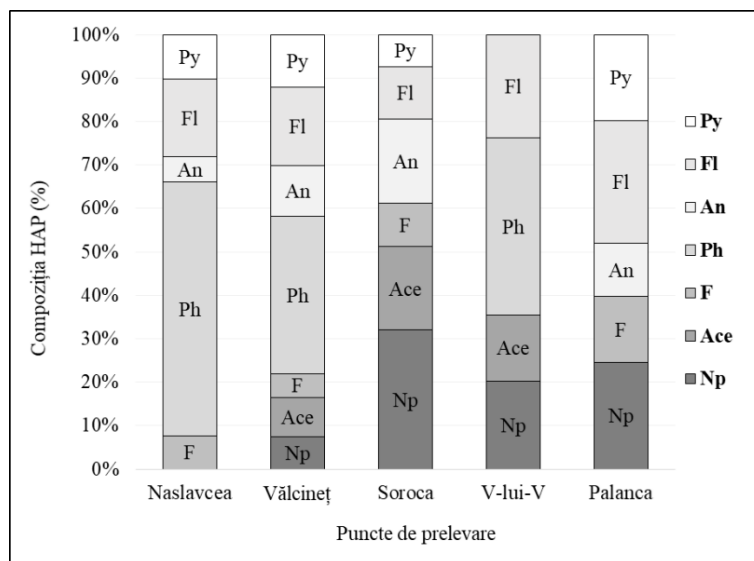


Fig. 4.5. Compoziția hidrocarburilor aromatice policiclice depistate în probele de apă din fl.Nistru: Np – naftalină, Ace – acenaften, F – fluoren, Ph – fenantren, An – antracen, Fl – fluoranten, Py – piren.

Fenantren a fost înregistrat doar într-un loc de colectare – Naslavcea, dar concentrația lui a fost cu mult mai mare în comparație cu concentrațiile celorlalți compuși, și a constituit 63 ng/L. În apele fl. Nistru de la Naslavcea concentrația totală a HAP a constituit în mediu 16 ng/L cu abateri de la valoarea ± 21 ng/L din cauza prezenței fenantrenului în concentrația mai mare.

Acenaften a fost depistat doar la Sorooca, valoarea concentrației căruia a constituit 11 ng/L. La Sorooca și Palanca valorile medii totale ale HAP au constituit $6,6 \pm 6$ și $5,3 \pm 3,8$ ng/L respectiv.

În râul Prut valorile medii ale concentrațiilor \sum HAP au variat între 61 și 264 ng/L cu valorile maxime înregistrate la Braniște și Leușeni (Figura 4.6). Conținutul compușilor HAP în r. Prut a fost aproape de două ori mai mare decât conținutul înregistrat în fl.Nistru.

Din cei 16 compuși analizați în apele r. Prut au fost depistați 8 compuși: naftalină, acenaften, acenaften, fluoren, fenantren, antracen, fluoranten și piren. Compoziția HAP în apele râului a fost dominată de compușii formați din 2-3 nuclee, constituind până la 80% din toți HAP depistați.

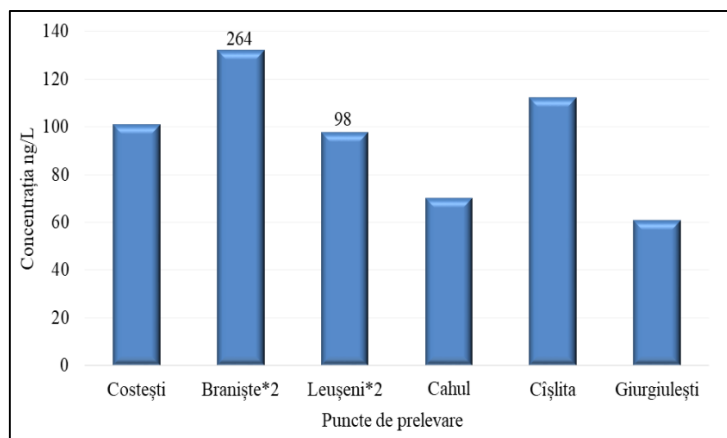


Fig. 4.6. Valorile concentrațiilor ale Σ_8 HAP în probele de apă din râul Prut.

Fenantren a fost cel mai des depistat compus din Σ HAP analizați, urmat de piren, naftalina, fluoranten, fluoren și antracen, alcătuiind 32, 19, 16, 15, și 8 % respectiv din conținutul HAP total, (Figura 4.7.).

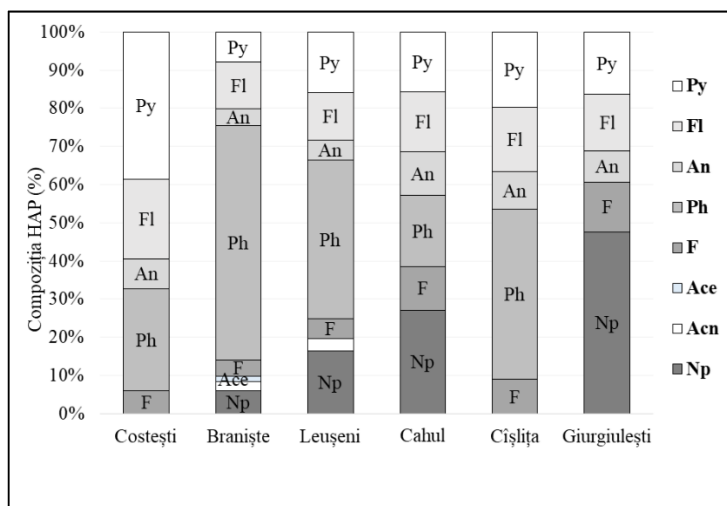


Fig. 4.7. Compoziția HAP în probele de apă din r. Prut: Np – naftalină, Acn – acenaftilen, Ace – acenaften, F – fluoren, Ph – fenantren, An – antracen, Fl – fluoranten, Py – piren.

Concentrația fenantrenului în probele de apă din Prut a fost cu mult mai ridicată în comparație cu ceilalți compuși și a variat de la limita de detecție a instrumentului analitic până la 162 ng/L cu concentrația maximală înregistrată în r. Prut la Braniște.

De remarcat faptul, că și în fl.Nistru fenantren a fost înregistrat cu concentrația ridicată la Naslavcea. Locurile de colectare Braniște și Naslavcea sunt situate în aval de barajele lacurilor de acumulare ale centralelor hidroelectrice Costești-Stânca pe râul Prut și lacului de tampon HEC2 a

complexului hidroenergetic Nistrean, și se presupune că prezența fenantrenului în concentrații mai ridicate în comparație cu celelalte locurile de colectare în aval este rezultatul activității hidrocentralelor.

După cum s-a menționat partea majoră a HAP emiși în mediu are proveniență antropogenă. Așa numiți HAP antropogenici se formează în principal prin două mecanisme: arderea incompletă a petrolului fosil (originea pirogenică) și scurgeri ale produselor petroliere (originea petrogenică). Totuși, când este vorba de contaminare cu HAP, este dificil de a deosebi între produși pirogenici și cei petrogenici, din cauza parametrilor complecși ce influențează distribuția HAP în mediul acvatic. În general, HAP petrogenice sunt mai accesibile decât cele pirogenice, deoarece primii sunt introduși în mediul acvatic deja în forme dizolvate, coloidale ori asociate cu materia suspendată, în timp ce ultimii probabil sunt puternic asociați de particule rezultate în urma proceselor pirolitice (Cardellicchio et al., 2007).

Printre metode de estimare a surselor de origine a compușilor HAP în mediul acvatic se utilizează diferite raporturi între compușii HAP. De obicei sunt aplicate raporturile între conținutul total al compușilor cu masa moleculară mică către conținutul total al compușilor cu masa moleculară mare (Cardellicchio et al., 2007). Ținând cont de faptul că în studiul nostru au fost depistați doar compușii cu masa moleculară mică (2-4 nuclee) vom utiliza următoarele raporturi: $An/(An+Ph)$ și $Fl/(Fl+Py)$. Raportul $An/(An+Ph) < 0,1$ indică prezența HAP generați în procesul de combustie a produselor petroliere (benzină, motorină, kerosen), în timp ce valoarea $> 0,1$ indică asupra dominării HAP generați în urma arderii combustibilului greu. Raportul $Fl/(Fl+Py) < 0,40$ indică dominarea HAP generați în urma arderii produselor petroliere, iar intervalul între 0,40 și 0,50 poate indica asupra prezenței HAP formați în urma arderii combustibilului lichid, și valoarea raportului $> 0,50$ indică asupra proceselor de ardere a cărbunelui și materiei vegetale. (Yunker et al., 2002).

Raporturile aplicate au demonstrat că prezența HAP în probele de apă analizate este legată de activitățile umane care includ surse pirolitice (arderea combustibilului la temperaturi ridicate).

Rezultatele obținute în acest studiu au fost comparate cu datele din bazinul Mării Negre și altor regiuni ale lumii. Date despre conținutul HAP în mediul acvatic și în special în apă, în zona bazinului Mării Negre sunt foarte limitate. Având în vedere natura hidrofobică a HAP și afinitatea lor față de particulele suspendate, majoritatea cercetărilor sunt axate pe studiul HAP în depunerile subacvatice ca un compartiment al mediului acvatic unde acești poluanți se acumulează.

Un studiu recent efectuat pe apele fl. Nipru în raza orașului Kiev a demonstrat prezența Σ HAP în concentrații de la 0,51 până la 306 ng/L și ceea ce este în concordanță cu rezultatele noastre (Ho et al., 2020). Depunerile subacvatice din estuarul Niprului și Bugului de Sud au demonstrat conținutul de Σ HAP de 51-164 și 35-165 $\mu\text{g}/\text{kg}$ respectiv (Burgess et al., 2011), ceea ce a fost cu mult mai puțin decât Σ_{16} HAP înregistrate în depunerile din zona litorală a României cu valorile concentrațiilor de la 82 până la 6983 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Țigănuș ș.a., 2013).

Probele de depunerile subacvatice prelevate din delta Dunării (Ucraina) au demonstrat conținutul Σ_{16} HAP de la 329,6 și 1093 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Tsymbalyuk et al., 2011) și conform lui Traven (Traven et al., 2008) aceste depunerile subacvatice au fost clasificate ca poluate – foarte poluate.

În studiul nostru în probele de apă au fost depistați compușii cu masa moleculară mică, adică cu structură formată din 2-3 nuclee benzenice (naftalină, acenaftilen, acenaften, fluoren, fenantren fluoranten, antracen) și doar un compus – piren, cu 4 nuclee. În studiile menționate mai sus în probele de depuneri subacvatice au fost depistate toți 16 compuși HAP, numiți compuși de prioritate de către EPA USA, și astăzi anume acești 16 compuși sunt analizați în diverse compartimente ale mediului ambiant.

Prin urmare, cercetările ulterioare asupra conținutului HAP în depunerile subacvatice din ecosistemele ale Republicii Moldova ar fi utile pentru a-i urmări migrația, acumularea și bioaccesibilitatea pentru organismele acvatice.

4.3 Poluanții organici persistenti în depuneri subacvatice ale ecosistemelor fl. Nistru și r. Prut

Depunerile subacvatice, fiind cele mai stabile componente ale ecosistemelor acvatice, reprezintă o reflecție a proceselor fizico-chimice și biologice care se petrec în ecosistemele acvatice. Fiind acumulatori, ele joacă un rol dominant în migrația și circuitul substanțelor chimice în mediul acvatic. Depunerile subacvatice ale fl.Nistru și afluenților Răut și Bâc, lacului de acumulare Dubăsari, r. Prut și lacului de acumulare Costești-Stânca au fost cercetate în cadrul Laboratorului de Hidrobiologie și Ecotoxicologie privind componența, chimică și granulometrică, umiditatea, cantitatea totală de substanțe organice și în special rolul mълurilor în circuitul micro-metalelor (Zubcov et al., 2016).

Depunerile subacvatice ale fl.Nistru și r.Prut se referă la nămoluri nisipoase, ale lacurilor de baraj Dubăsari și Costești-Stânca – la nămoluri și nămoluri argiloase, ale afluenților Răut și Bâc - la

nămoluri. În râuri cantitatea de fracții pielite cu diametrul particulelor mai mic de 0,02 mm nu depășește 45 %, iar în bazinele de acumulare cantitatea variază în limitele 42,0-89,0 %. Totodată, în lacurile din sectorul superior spre cel inferior crește cantitatea de fracții fin dispersate și lângă baraj fracțiile cu diametrul <0,005 mm constituie peste 60% din depunerile nămolose. Umiditatea depunerilor acvatice fluviale constituie c-ca 40%, a celor de lacuri de acumulare ale CHE – 50 %, iar cantitatea de substanțe organice este relativ mică și constituie 2,2-3,4%, 3,3-5,1% (din arhiva laboratorului Hidrobiologiei și Ecotoxicologiei Institutului de Zoologie).

4.3.1 Pesticidele organoclorurate în depuneri subacvatice

Valorile concentrațiilor pentru suma izomerilor $\sum_4\text{HCH}$ (ng/g de masă uscată) în fluviul Nistru și râul Prut sunt prezentate în Figura 4.8 și 4.9.

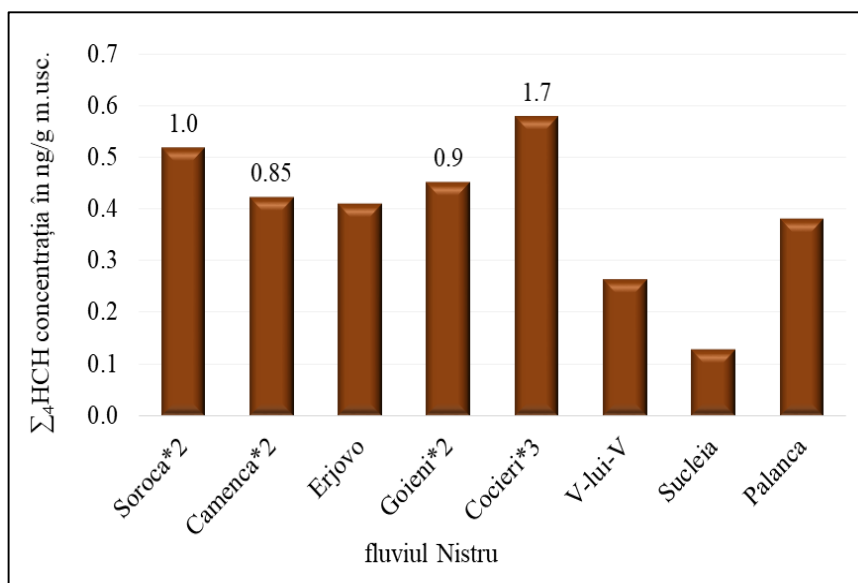


Fig. 4.8. Dinamica $\sum_4\text{HCH}$ în depunerile subacvatice ale fl. Nistru, ng/g m.usc.

În depunerile subacvatice ale ecosistemului fl. Nistru concentrațiile $\sum_4\text{HCH}$ au variat de la 0,072 până la 1,7 ng/g m.usc., fiind maxime la stațiunea Cocieri, în amonte de barajul Dubăsari, unde cantitatea substanțelor organice și a fracțiilor de măr cu diametrul <0,005 mm este cea mai înaltă. Concentrația medie a $\sum_4\text{HCHs}$ în mărurile lacului de baraj ($1,0\pm 0,55$ ng/g m.usc) este vizibil mai mare decât cea din Nistrul inferior ($0,15\pm 0,10$ ng/g m. usc.), adică cea din segmentul de fluviului de la Vadul-lui-Vodă până la Palanca. În r. Prut concentrația maximă a izomerilor HCH a

fost observată la Sculeni (1,0 ng/g m.usc.). În r. Prut concentrația maximă a izomerilor HCH a fost observată la Sculeni (1,0 ng/g m.usc.), (Figura 4.9).

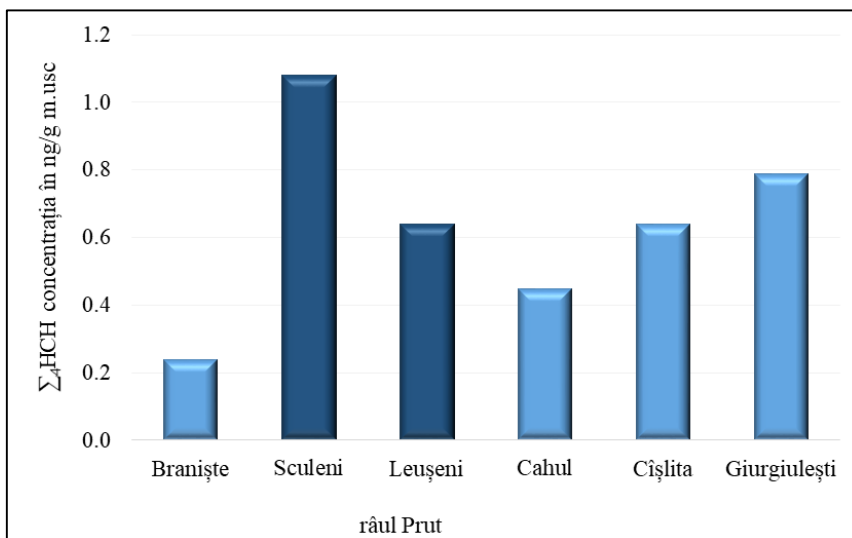


Fig. 4.9. Dinamica Σ_4 HCH în depunerile subacvatice ale r. Prut, ng/g m.usc.

Dependența nivelului de acumulare a pesticidelor în mături de concentrația substanțelor organice rezultă și din raportul între conținutul pesticidelor și cel al carbonului total în măturile fl. Nistru și r. Prut în limitele Republicii Moldova (Figura 4.10.).

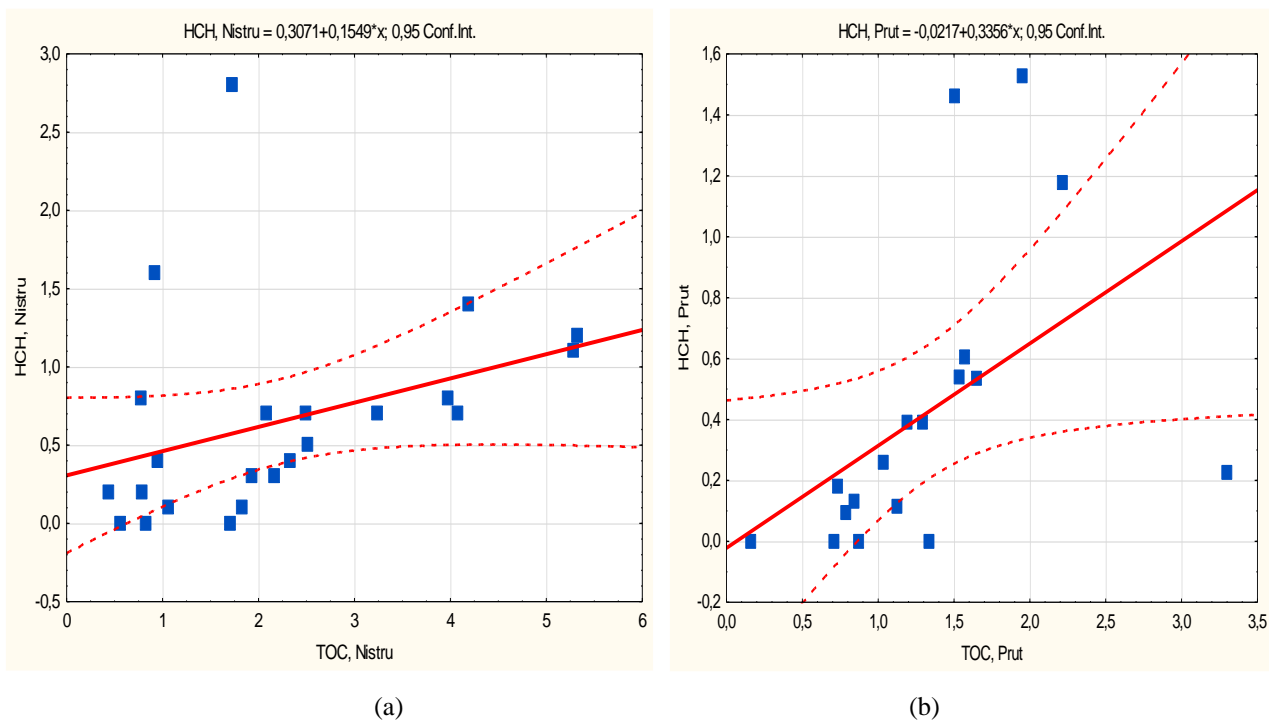


Fig. 4.10. Raportul dintre concentrațiile Σ_4 HCH și conținutul de carbon organic total (TOC) în depunerile subacvatice ale fl. Nistru (a) și r. Prut (b).

Nu a fost constatată o corelație înaltă între $\Sigma_4\text{HCH}$ și TOC, deoarece ambele ecosisteme sunt supuse mai multor factori naturali și antropici care se reflectă asupra conținutului acestor componente ale mâlurilor. Totuși majoritatea datelor se includ în limita intervalului de încredere 0,95 într-o dependență aproape liniară.

Cu regret nu a fost efectuată componenta gravimetrică a mâlurilor care nu a fost prevăzută în planul de lucru pentru a calcula dependența cel puțin a 2 parametri a mâlurilor care ar demonstra potențialul lor de adsorbție.

Cele mai mari salturi ale concentrațiilor HCH au fost observate în aval de afluentul Jijia, fiind de 2- 3 ori mai mici decât cele stabilite pentru dinamica ΣHCH în bazinul râului Jijia (Neamtu et al., 2009) și de 4 ori mai mici decât cele stabilite în anul 2006 (Dragan et al., 2006).

Concentrațiile ΣHCH înregistrate pe segmentul studiat al r. Prut sunt similare cu cele raportate de către Serviciul Hidrometeorologic de Stat (Tabelul 1.5).

În râurile mici Răut și Bâc concentrații medii ale $\Sigma_4\text{HCH}$ au variat între n.d. și 2,5 ng/g m.usc cu maxime în aval de or. Bălți ($1,6\pm 0,45$ ng/g m.usc.) și în aval de Strășeni în r. Bâc ($2,5\pm 0,57$ ng/g m.usc.). Concentrațiile de HCH în depunerile acestor afluenți ai fl. Nistru au fost mai mari în avalul orașelor traversate (Figura 4.11 și 4.12) și sunt comparabile cu materialele publicate anterior din regiunea Mării Negre, inclusiv cu cele din Delta Dunării, din ecosistemele acvatice din nordul României (Covaci et al., 2006) și în alte regiuni din Europa (Sazakli et al., 2016; Liber et al., 2019) (Tabelul 1.5).

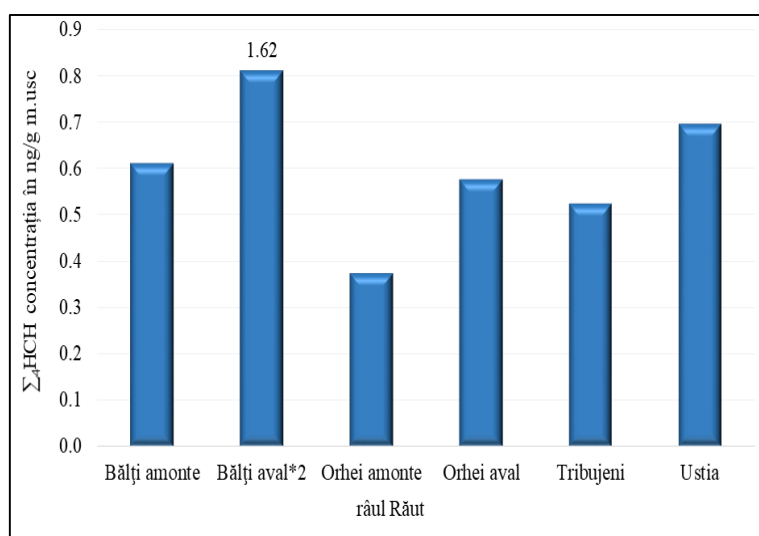


Fig. 4.11. Dinamica $\Sigma_4\text{HCH}$ în depunerile subacvatice ale r. Răut, ng/g m.usc.

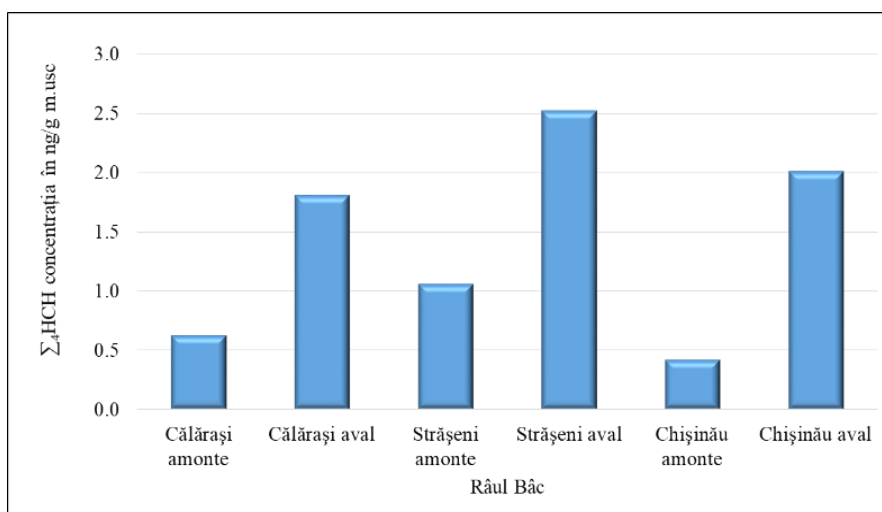


Fig. 4.12. Dinamica Σ_4 HCH în depunerile subacvatice ale r. Bâc, ng/g m.usc.

De menționat faptul că, din cei patru izomeri analizați, în mâlurile investigate predomină α -HCH și β -HCH, iar izomerii γ -HCH și δ -HCH au fost sub limita de detecție sau în cantități foarte mici. Numai în mâlurile din r. Prut la Giurgiulești a fost depistat γ -HCH (Figura 4.13 și 4.14).

În anii 1977-1987 concentrațiile izomerilor în mâlurile din ecosistemele ale fl. Nistru și r.Prut au fost mai înalte, unde izomerul γ -HCH a fost depistat în mai puțin de 5-10% de cazuri.

Faptul că în prezent predomină doar izomerul β -HCH, dovedește că în ecosistemele acvatice investigate predomină reziduurile de contaminare anterioară de lungă durată cu HCH. Dominanța β -HCH în depunerile investigate corespunde cu concluzia mai multor cercetători că β -HCH este un rezultat ale izomerizării γ -HCH - în α -HCH și α -HCH în β -HCH care este cel mai stabil în mediul ambiant inclusiv în mâlurilor subacvatice (Bhatt, Kumar, Chakrabarti, 2009).

β -HCH are cea mai mare rezistență relativă și la descompunerea microbiană, făcându-l cel mai persistent izomer HCH din mediul ambiant (Bhatt, Kumar, Chakrabarti, 2009; Hu et al., 2010; Khan et al., 2017).

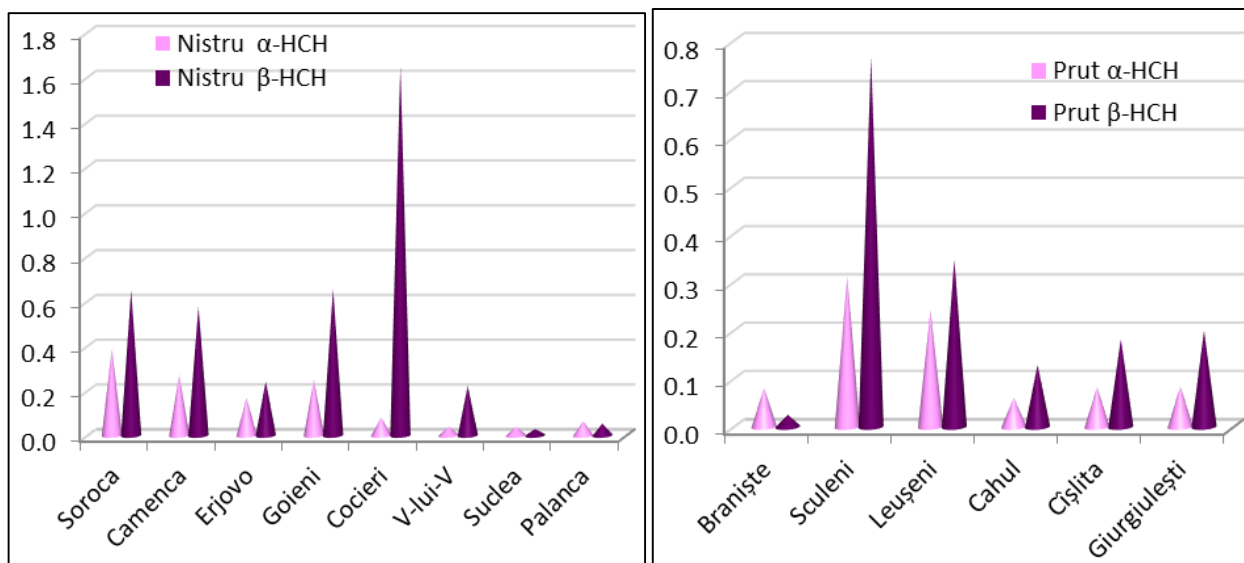


Fig. 4.13. Raportul între α -HCH și β -HCH în depunerile subacvatice ale fl. Nistru și r. Prut, ng/g m.usc.

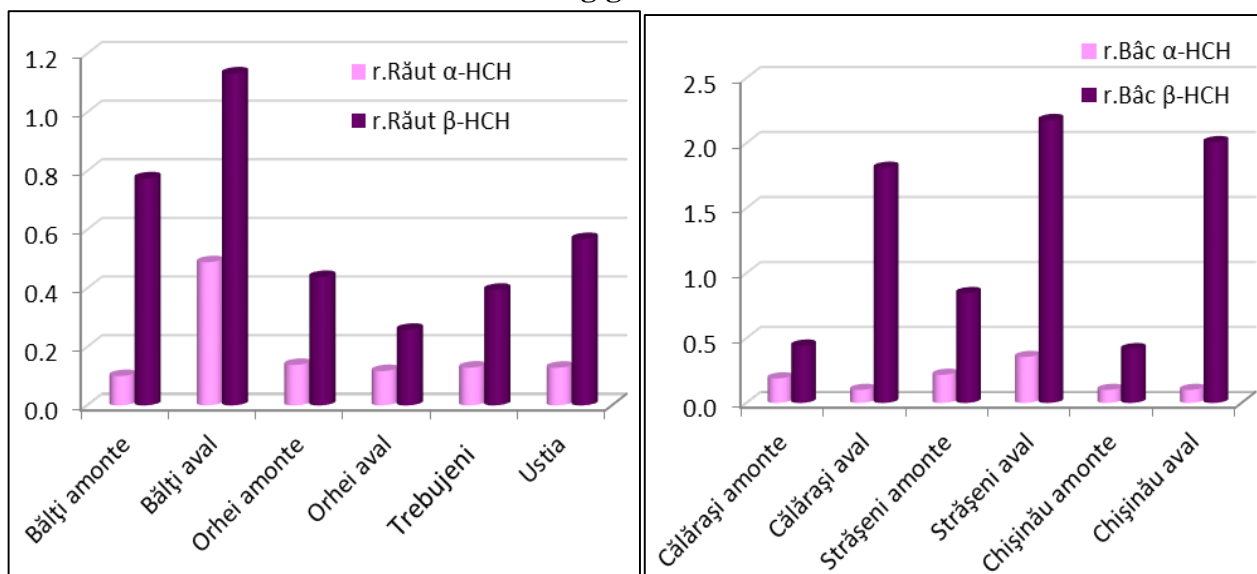


Fig. 4.14. Raportul între α -HCH și β -HCH în depunerile subacvatice ale r. Răut și r. Bâc, ng/g m.usc.

Rezistența β -HCH este dovedită și prin existența și dominanța acestui izomer în depunerile subacvatice ale râurilor și estuarelor (Yang et al., 2005).

Astfel, predominarea β -HCH în probele de depuneri în râuri din Moldova reflectă o degradare de lungă durată a HCH-ului utilizat în trecut.

Dinamica compușilor DDT în depunerile subacvatice, în cea mai mare parte, este similară cu celei a compușilor HCH.

Concentrațiile sumare ale Σ DDT (*o,p'*-DDT, *p,p'*-DDT, *o,p'*-DDD, *o,p'*-DDD, *p,p'*-DDD și *p,p'*-DDE) în probele de depuneri din râurile Moldovei sunt prezentate în Figura 4.15, 4.16 și 4.19.

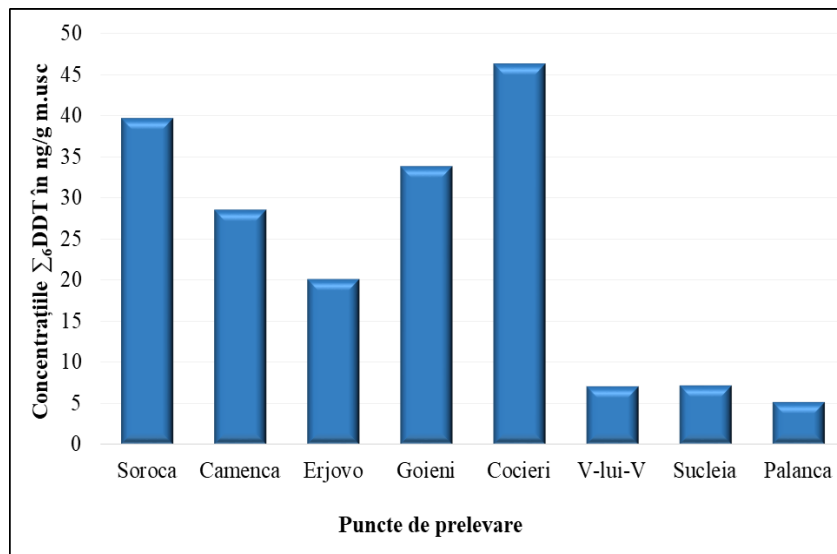


Fig. 4.15. Dinamica Σ_6 DDT în depunerile subacvatice ale fl. Nistru, ng/g m.usc.

În depunerile subacvatice din fl. Nistru și r. Prut concentrațiile medii Σ_6 DDT au constituit 18 ± 14 ng/g m.usc. și au fost aproximativ de 38 de ori mai mari decât Σ HCH ($0,57 \pm 0,49$).

În fl. Nistru valorile medii Σ_6 DDT (23 ± 16 ng/g m.usc.) au fost de două ori mai mari decât cele din Prut ($11 \pm 8,7$). Concentrațiile maxime ale Σ_6 DDT au fost depistate în mâlurile lacului de acumulare Dubăsari în locurile de colectare în amonte de barajul hidrocentralei electrice – stațiunea Cocieri, în 2016 (71 ng/g m.usc.) și în fl. Nistru în aval de or. Soroca în 2018 (45 ng/g m.usc.).

De precizat faptul că investigațiile geologilor (Culighin, 2020) au demonstrat concentrații mari ale Σ DDT și Σ HCH în sol, care depășesc cu mult concentrații maxime admisibile stabilite pentru sol ($0,1$ mg/kg m.usc.).

Se observă o creștere vizibilă a conținutului Σ_6 DDT în lacul de acumulare Dubăsari de la sectorul superior (Erjova) spre sectorul mediu (Goieni) și până la cel inferior (Cocieri) (Figura 4.15) ceea ce corespunde dinamicii particulelor fine cu diametru $<0,005$ mm, fiind similară cu dinamica a Σ HCH. În avalul barajului Dubăsari conținutul Σ_6 DDT în mâluri este de 7-9 ori mai mic decât în amonte.

Concentrațiile Σ DDT determinate în depunerile subacvatice ale râului Prut au fost mai mici comparativ cu fluviul Nistru (Figura 4.15 și 4.16), și prezintă o dinamică opusă pentru apele acestor ecosisteme, deoarece în apele fl. Nistrului concentrațiile acestui pesticid au fost stabilite mai mici decât cele din apele r. Prut. (Figura 4.3 și 4.4).

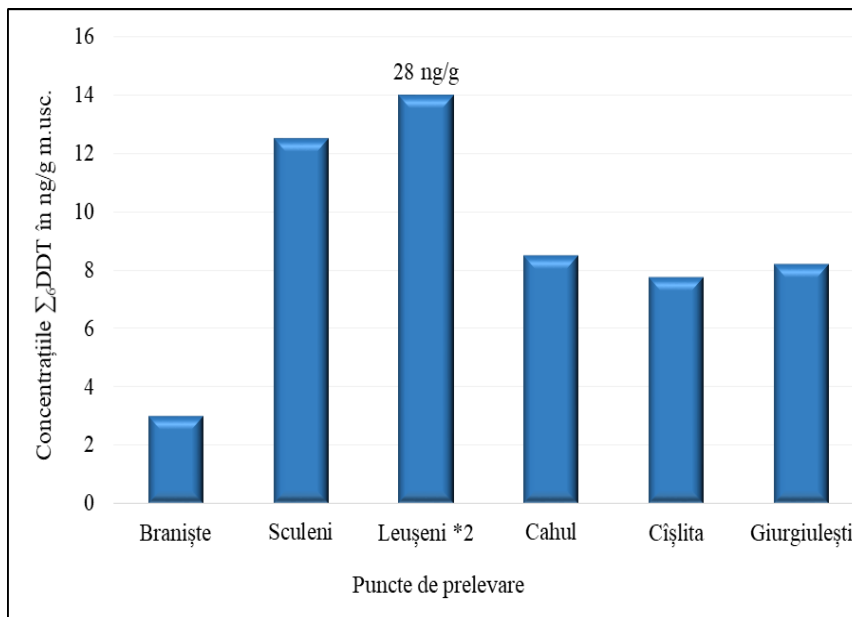


Fig. 4.16. Dinamica Σ_6 DDT în depunerile subacvatice ale r. Prut, ng/g m.usc.

În anul 2017 în r. Prut, la stațiunea Leușeni concentrația sumară a Σ_6 DDT a atins valoarea de 67 ng/g m.usc. în depunerile subacvatice. Această concentrație înaltă poate fi explicată de poziția st. Leușeni – în avalul confluenței cu r. Jijia. Dinamica concentrației Σ_6 DDT este comparabilă cu cea stabilită pentru râul Bahlui - afluentul r. Jijia (Tabelul 1.5). Diapazonul concentrațiilor Σ_6 DDT în r.Prut la Leușeni este similar cu cele din publicațiile anterioare (Dragan et al., 2006) pentru bazinul hidrografic al r. Bahlui, dar fiind mai mare decât cele publicate în 2009 (Neamtu et al., 2009).

A fost analizat raportul dintre compușii DDT și conținutul de carbon organic total (TOC) în măturile investigate. Se observă că dinamica nivelului de acumulare în depunerile subacvatice a Σ_6 DDT pe cursul fl. Nistru și r. Prut este într-o legătură evidentă cu componența depunerilor subacvatice, mai exact spus cu conținutul TOC în mături (Figura 4.17).

O tendință analogică se observă pentru raportul dintre Σ_4 HCH, Σ_6 DDT și TOC în depunerile fl. Nistru și r. Prut (Figura 4.10 și 4.17).

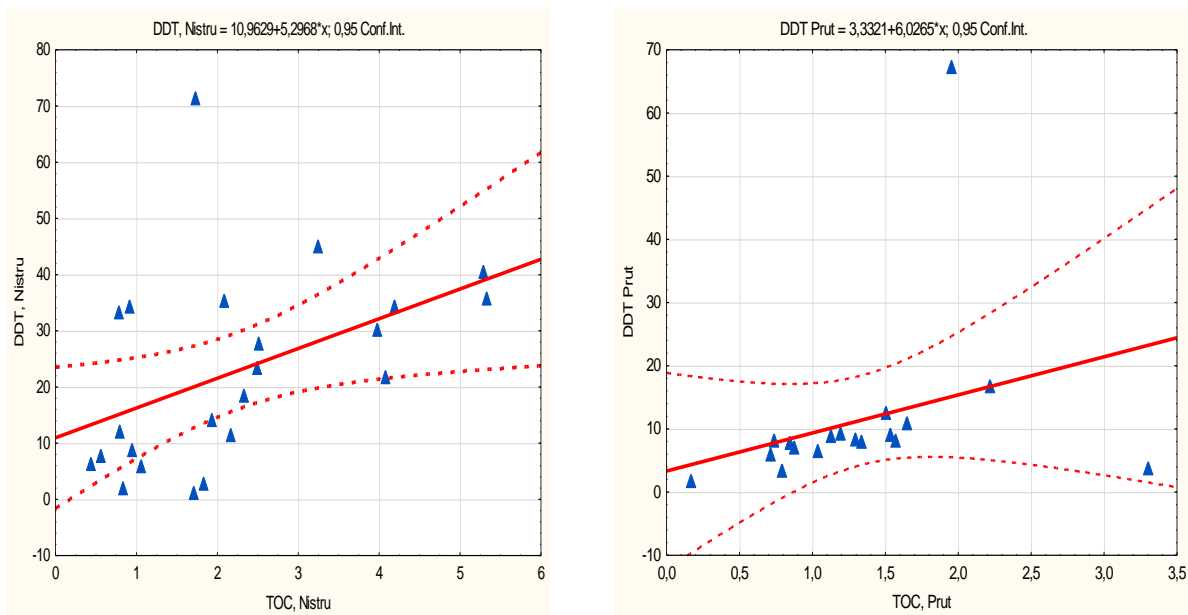


Fig. 4.17. Raportul dintre concentrațiile Σ_6 DDT și conținutul de carbon total (TOC) în depunerile subacvatice ale fl. Nistru și r. Prut

Cunoscând cantitatea utilizării acestor pesticide pe teritoriul Republicii Moldova (Синельникова, Давыдова, 1990), Luând în considerație dinamica reziduurilor Σ_4 HCH și Σ_6 DDT, similară în fl. Nistru și r. Prut, cât și existența unei relații între dinamica acestor compuși și conținutul de carbon organic în mături, a fost analizată și stabilită corelația dintre aceste 2 grupuri de pesticide în depunerile subacvatice (Figura 4.18).

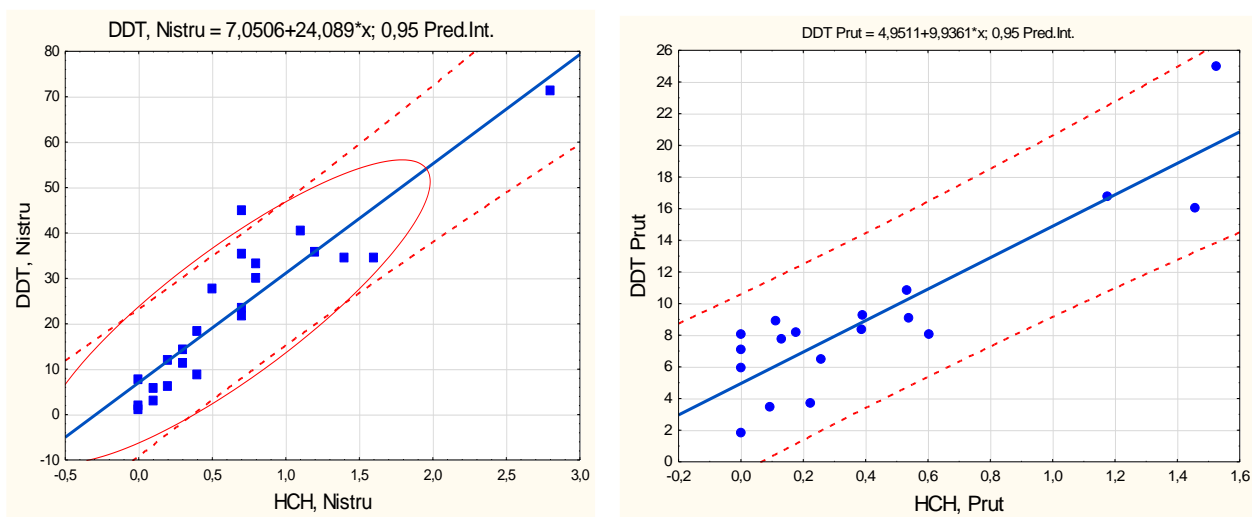


Fig. 4.18. Corelația dintre concentrațiile Σ_6 DDT și Σ_4 HCH în depunerile subacvatice ale fl. Nistru ($r = 0,91$) și r. Prut ($r = 0,89$).

Pentru fl. Nistru se observă o corelație puternică ($r=0,91$) și pentru r. Prut – destul de semnificativă ($r=0,89$) între dinamica concentrațiilor în depunerile subacvatice acestor 2 pesticide.

Concentrațiile Σ_6 DDT stabilite în depunerile subacvatice ale râurilor Răut și Bâc au fost mai mari decât cele din fl. Nistru. (Figura 4.19).

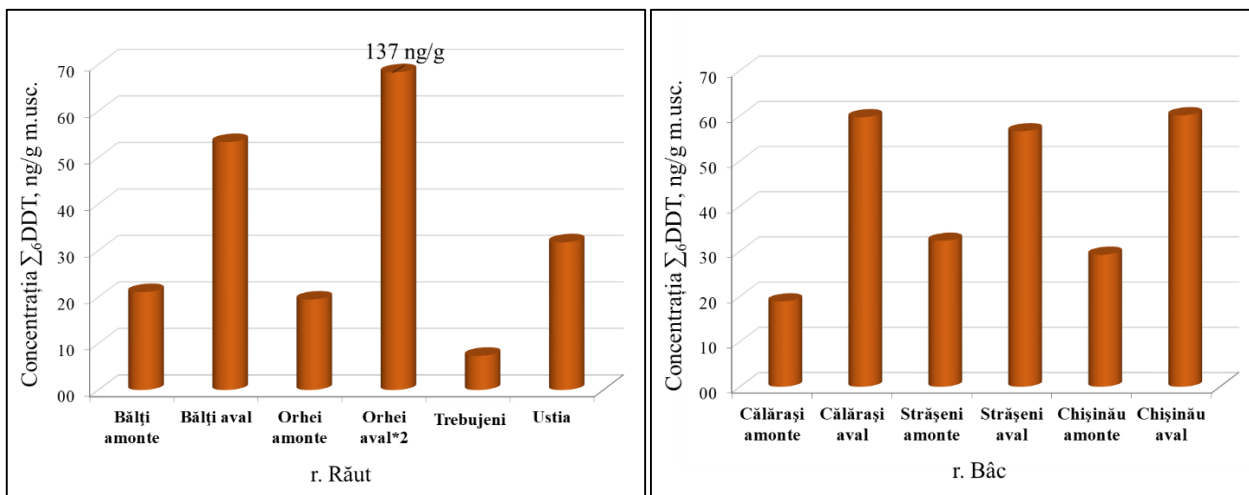


Fig. 4.19. Dinamica Σ_6 DDT în depunerile subacvatice ale r. Răut și r. Bâc, ng/g m.usc.

Pe cursul afluenților, în aval de orașele traversate (Bălți, Orhei, Călărași, Strășeni și Chișinău) concentrațiile Σ_6 DDT sunt de 2-3 ori mai mari decât cele din amonte orașelor (Figura 4.19). În mâlurile r. Răut concentrațiile Σ_6 DDT au variat în limitele 7,4 până la 137 ng/g m.usc, iar în cele ale r. Bâc în limitele 7-60,5 ng/g m.usc. Conținutul Σ_6 DDT în r. Bâc este similar cu datele stabilite anterior în studiu privind investigația stării ecologice a r. Bâc (Gillefalk, Lindberg, 2013), (Tabelul 1.6). De menționat faptul că concentrațiile Σ_6 DDTs și Σ_4 HCH obținute în procesul investigațiilor noastre sunt în limitele sau puțin mai înalte, decât cele realizate în Republica Moldova anterior (Sapozhnikova et al., 2005a, Cumanova, Gilca, Orlova, 2008; Anuar SHS, 2015), dar mai mici decât cele publicate pentru regiunea Mării Negre (Burgess et al., 2011). Această diferență, probabil, este cauzată, este logică și depinde atât de anotimpuri și locurile de prelevare a materialului studiat, cât și de metodele de prelevare și potențialul echipamentelor și tehnicilor de laborator.

În premieră, am încercat să determinăm componența și raportul între compuși al DDT (p,p'-DDD, o,p'-DDD, p,p'-DDT, o,p'-DDT, și o,p'-DDE) în depunerile subacvatice a fluviului Nistru, râul Prut (Figura 4.20 și 4.21).

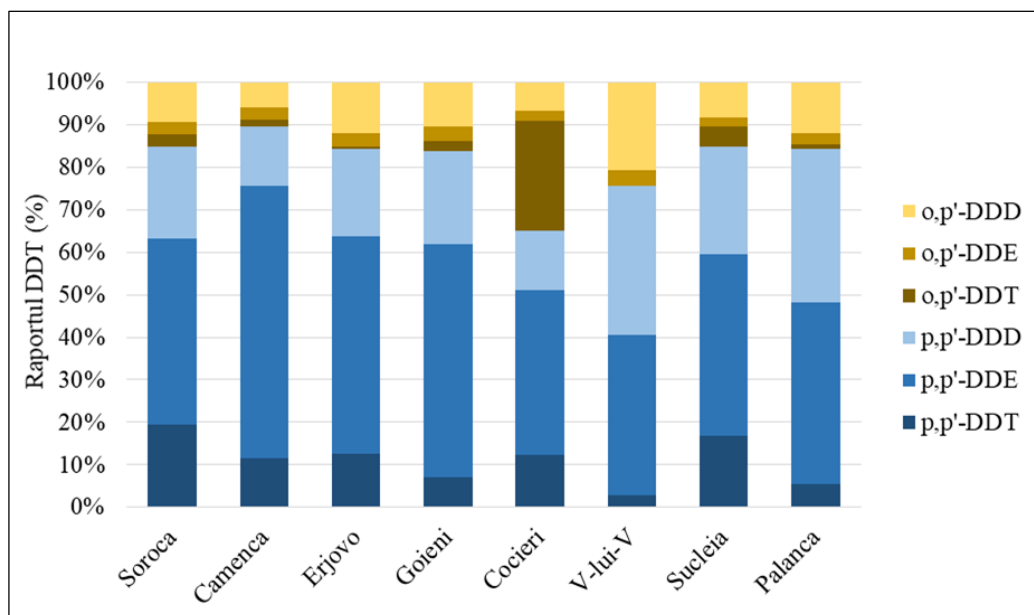


Fig. 4.20. Raportul dintre compușii DDT în depunerile subacvatice ale fl. Nistru.

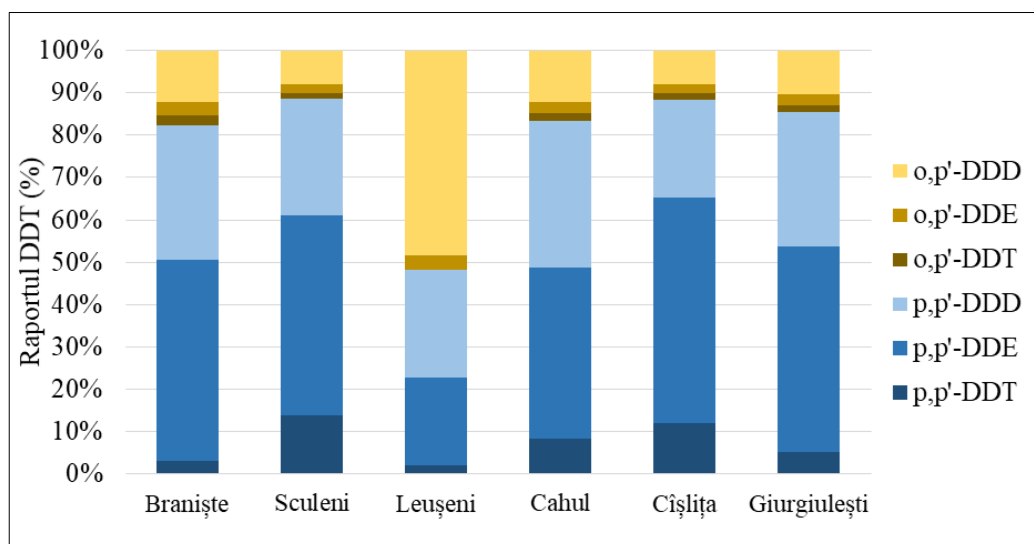


Fig. 4.21. Raportul dintre compușii DDT în depunerile subacvatice ale r. Prut

Raportul între DDT parental și produsele lui de transformare DDD și DDE poate fi utilizat pentru evaluarea surselor de poluare și condițiilor de biotransformare a pesticidului parental. A fost stabilit că în condiții aerobe compusul parental DDT suferă degradare incompletă cu formarea produșilor ușor biodegradabili și compușii DDE și DDD care foarte persistenți (Mansouri et al., 2017). În depunerile subacvatice din ecosistemele investigate, raportul $(DDE+DDD)/\sum DDTs$ a

variat în limitele 0,77 și 0,98, indicând că DDT parental a fost supus procesului de degradare de lungă durată (Sudaryanto et al., 2011).

Procesul de degradare a DDT, ca, de fapt și altor substanțe organice în ecosistemele acvatice depinde de condițiile de oxidoreducere. Raportul DDD/DDE este >1 denotă dominanța proceselor de biodegradare în condiții anaerobe a DDT în DDD, pe când valoarea $DDD/DDE < 1$ – biotransformare a DDT în DDE în condițiilor aerobe.

Astfel în majoritatea ecosistemelor investigate predomină procesele de biodegradare aerobă a compusului parental DDT, iar în zonele de stagnare, sau de revărsarea apelor reziduale puțin epurate, se pot crea condiții anaerobe, ceea ce se observă în r. Răut și r. Bâc.

În depunerile subacvatice ale fl. Nistru și r. Prut compusul p,p'- DDE a devenit dominant, constituind în medie $45 \pm 10\%$ dintre cei 6 compuși determinați, urmat de p,p'-DDD ($26 \pm 7\%$), o,p'-DDD ($13 \pm 11\%$), p,p'-DDT ($9 \pm 6\%$), o,p'-DDT ($3 \pm 7\%$) și o,p'-DDE ($3 \pm 0.5\%$).

De menționat faptul că în depunerile colectate în anul 2016 din lacul de acumulare Dubăsari în amonte de baraj la Cocieri compusul o,p'-DDT a alcătuit 42% din toți compușii DDT (Figura 4.19). Această situație este un indicator al pătrunderii recente a DDT în apele lacului de acumulare prin scurgeri de pe suprafață câmpurilor agricole, sau din locurile de păstrare a reziduurilor acestui pesticid învechit, sau aplicarea recentă ilegală a acestor pesticide în scopuri agricole (Ivanova, 2018).

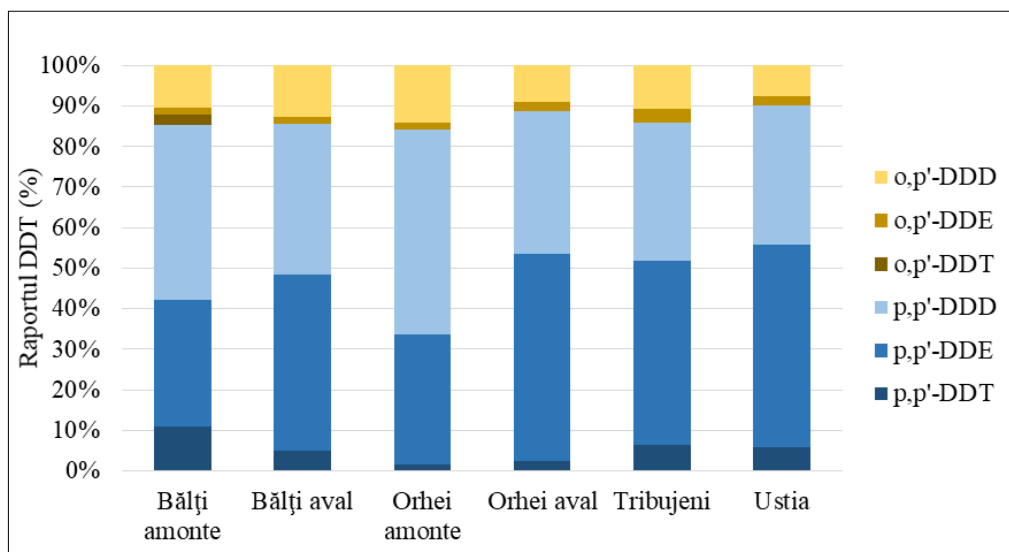


Fig. 4.22. Raportul dintre compușii DDT în depunerile subacvatice ale r. Răut.

În depunerile subacvatice ale r. Răut și r. Bâc p,p'-DDE și p,p'-DDD sunt compuși predominanți (Figura 4.22 și 4.22) astfel situația este asemănătoare cu cele în mălurile fl. Nistru și r. Prut.

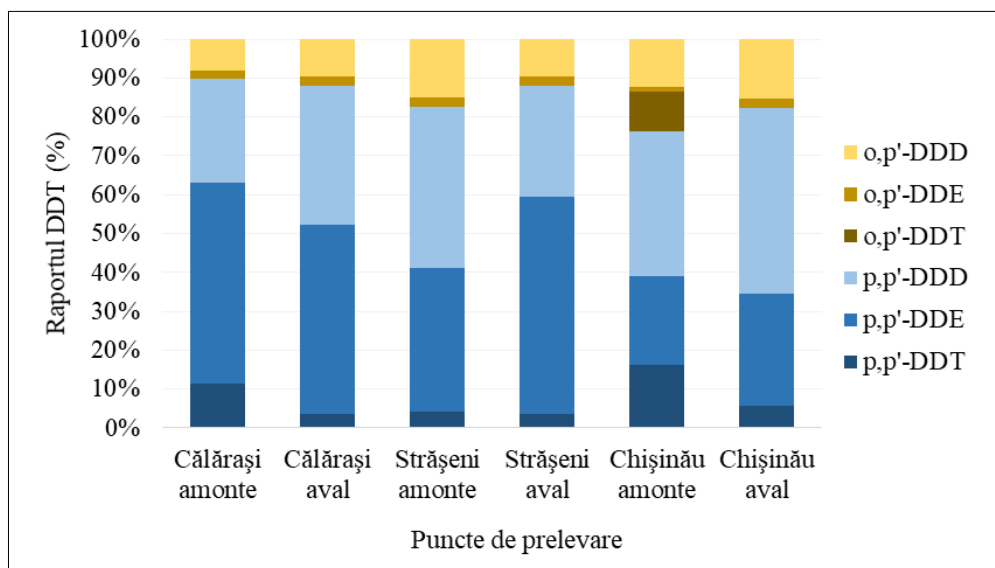


Fig. 4.23. Raportul dintre compușii DDT în depunerile subacvatice ale r. Bâc.

Reziduurile de hexaclorobenzen (HCB) reprezintă un produs secundar format în rezultatul producerii în trecut a diferitor compuși clorurați, inclusiv și a pesticidelor clorurate, sunt depistate în mediu acvatic și astăzi, datorită utilizării lui în trecut în calitate de pesticid (Tanabe et al., 1997; Lu et al., 2017; Johansen et al., 2021). Valorile medii ale concentrațiilor pentru compusul hexaclorobenzen (HCB) în depunerile subacvatice în ecosistemele acvatice a R. Moldova sunt prezentate în Figurele 4.32 - 4.35.

HCB a fost depistat în toate eșantioanele analizate, concentrația lui în fl. Nistru a oscilat între 0,057 ng/g m.usc. (Nistrul, Vadul-lui-Vodă) și 0,66 ng/g m.usc. (Nistrul, st. Soroca, Figura 4.24).

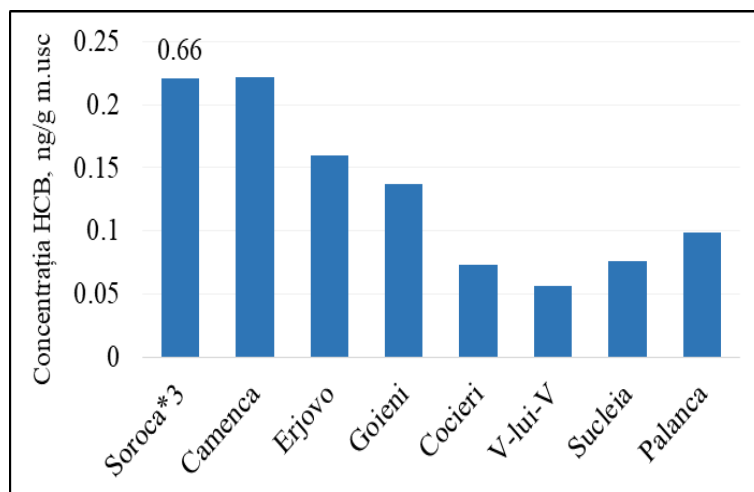


Fig. 4.24. Concentrațiile HCB în depunerile subacvatice ale fl. Nistru.

A fost stabilită o corelație destul de evidentă ($r=0,81$) între HCB și TOC în depunerile subacvatice din fl. Nistru (Figura 4.25).

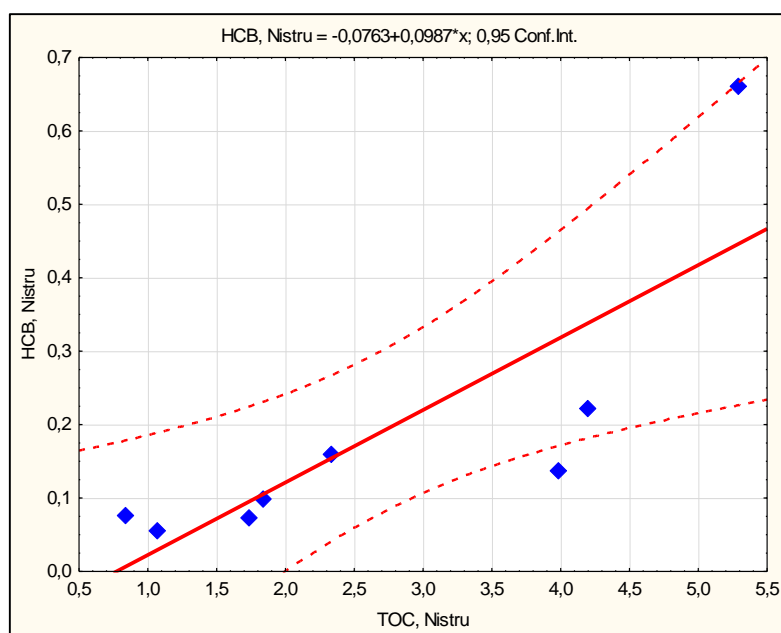


Fig. 4.25. Corelația între concentrațiile HCB în depunerile subacvatice ale fl. Nistru și conținutul TOC ($r=0,81$).

Valorile concentrațiilor HCB în depunerile din r. Prut nu au variat puternic și sunt în limitele 0,076 și 0,14 ng/g m.usc., fiind maximele în r.Prut la Giurgulești (Figura 4.26).

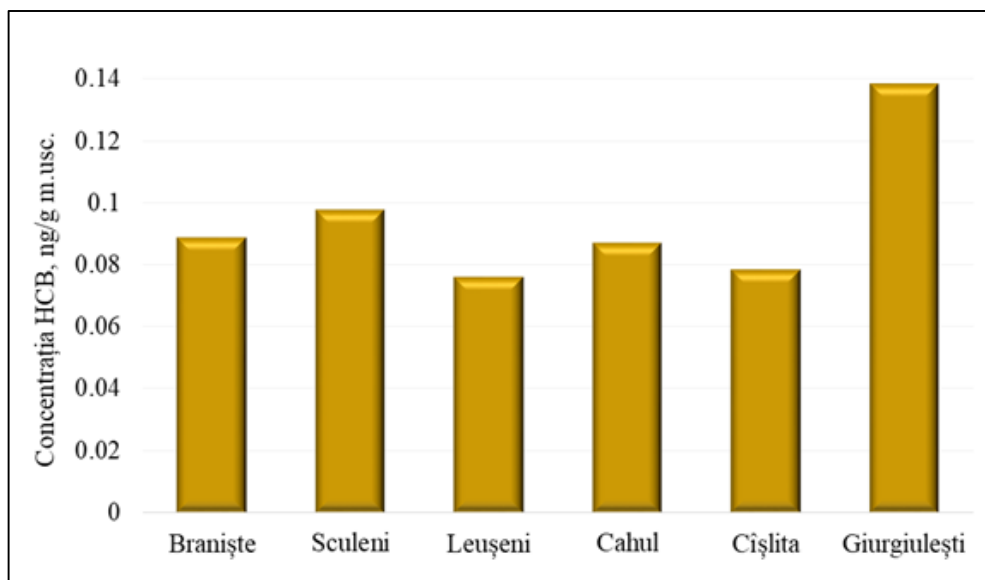


Fig. 4.26. Concentrațiile HCB în depunerile subacvatice ale r.Prut.

În râurile Răut și Bâc concentrațiile maxime ale HCB au fost înregistrate în depunerile din zona or. Bălți (în aval, 1,8 ng/g m.usc.) și, respectiv, în aval de mun. Chișinău aval (0,58 ng/g m.usc), Figura 4.27 și 4.28.

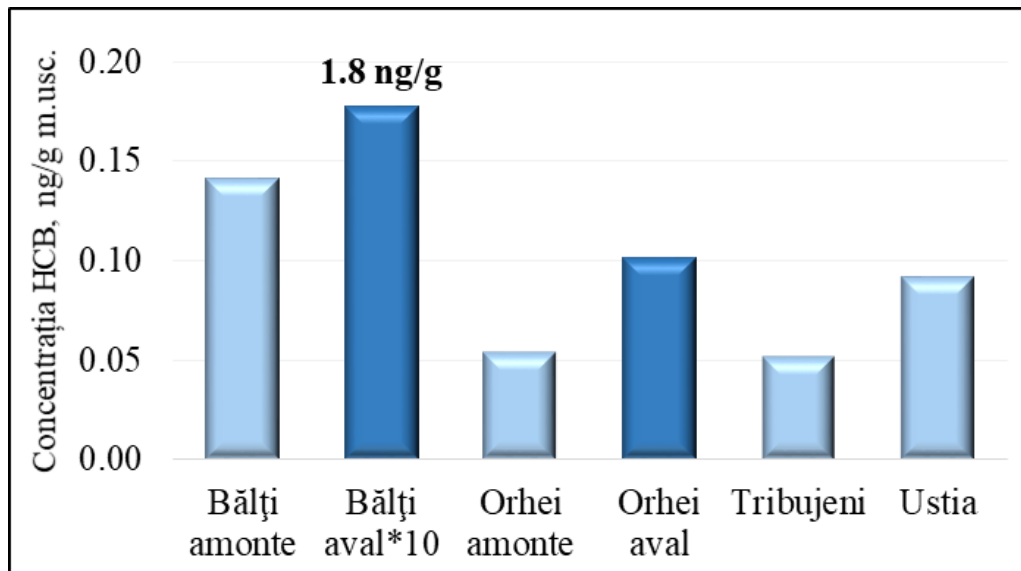


Fig. 4.27. Concentrațiile HCB în depunerile subacvatice ale r. Răut.

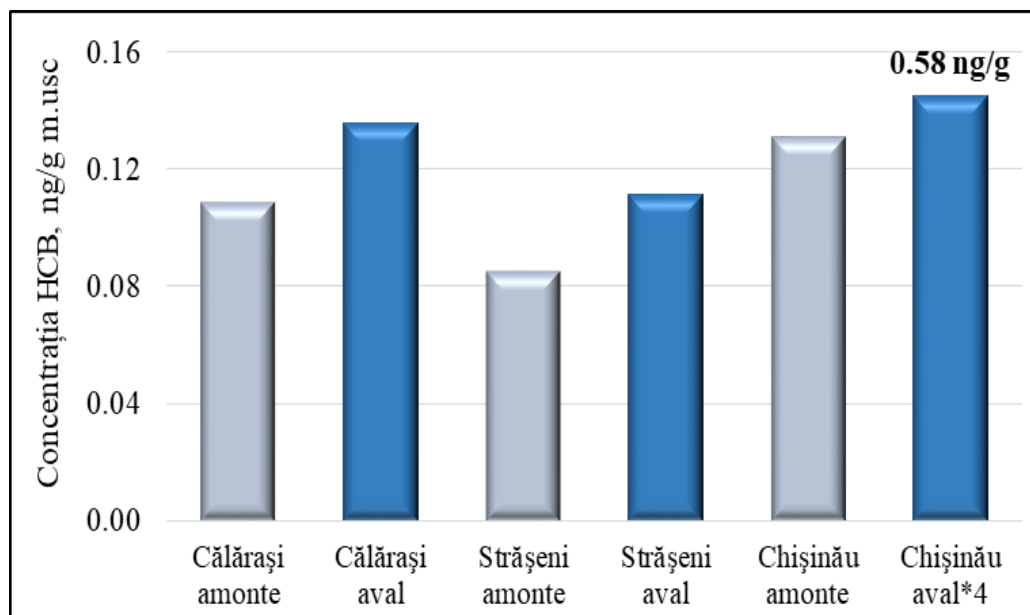


Fig. 4.28. Concentrațiile HCB în depunerile subacvatice ale r. Bâc.

4.3.2 Bifenilii policlorurați (BPC) și difenileterii polibromurați (DEPB) în depuneri subacvatice.

Bifenilii policlorurați (BPC) sunt substanțe chimice destul de inerte în mediu acvatic, datorită solubilității reduse. Solubilitatea în apă a BPC scade odată cu creșterea numărului de atomi de clor în structura lor (Pozo et al., 2014). Din cauza proprietăților hidrofobe, bifenilii policlorurați se asociază cu suspensiile și se acumulează în depuneri subacvatice (Pentyala et al., 2011).

Din ecosistemele fluviului Nistru depunerile subacvatice au fost colectate în aval de or. Soroca, Camenca, din lacul de acumulare Dubăsari – la Erjova, Goieni, Cocieri, și din sectorul inferior al Nistrului: la Sucleia și Palanca. Din râul Prut – la Braniște, Sculeni, Leușeni, Cahul, Câșlița-Prut și Giurgiulești. Din afluenți ai fl.Nistru – r. Răut din amonte și avalul orașelor Bălți și Orhei, în aval de s. Trebujeni și Ustia); din r. Bâc – din amonte și avalul or. Călărași, Strășeni și Chișinău.

Din grupul celor 20 de compuși ai BPC analizați în depunerile subacvatice, au fost depistat 16 congeneri. În fl. Nistru concentrațiile $\sum_{16}BPC$ au variat în limitele 0,65-13 ng/g m.usc., fiind maxime la Soroca (Figura 4.29). În lacul de acumulare Dubăsari din sectorul superior până la sectorul medial, a fost observată o creștere a conținutului $\sum_{16}BPC$ (de 1,2 până la 7,1 ng/g m.usc.) și o scădere treptată până la 2,8 ng/g m.usc. în cel inferior (Figura 4.29).

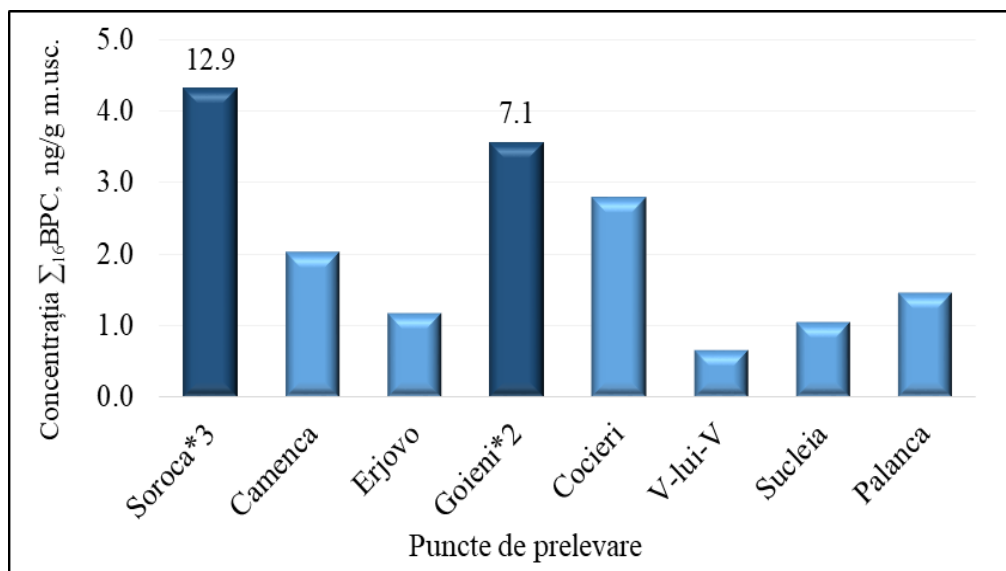


Fig. 4.29. Concentrațiile Σ₁₆BPC în depunerile subacvatice ale fl. Nistru.

Valorile concentrațiilor BPC în r. Prut au variat limitele 0,66-1,9 ng/g m.usc. cu valori maxime înregistrate în depunerile subacvatice la Leușeni (Figura 4.30). Concentrațiile ridicate în depunerile din locul de colectare Leușeni au fost observate și pentru pesticidele organoclorurate.

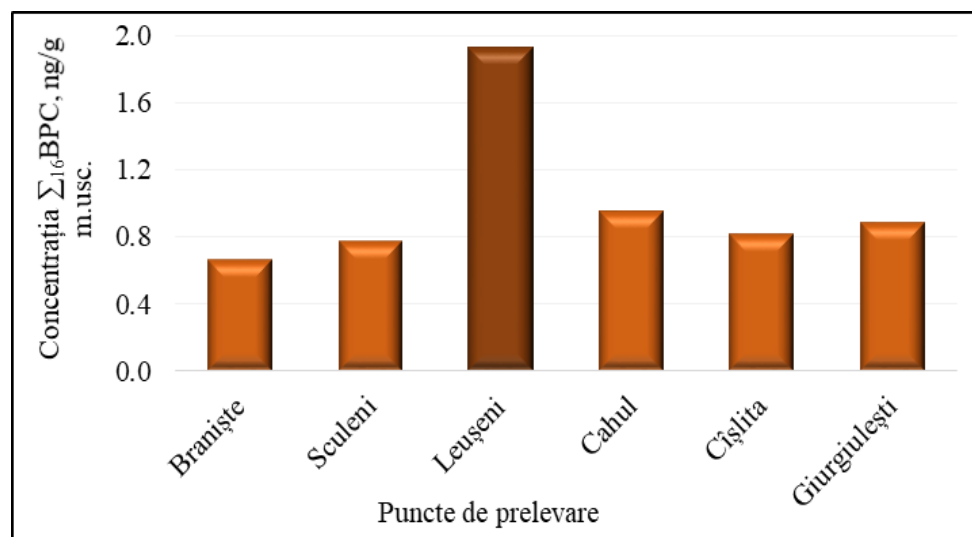


Fig. 4.30. Concentrațiile Σ₁₆BPC în depunerile subacvatice ale r. Prut.

Concentrațiile Σ₁₆BPC stabilite în r. Prut sunt de 1,5-14 ori mai mici decât cele înregistrate de către M. Neamțu (2009) și de 12-83 ori mai mici decât cele stabilite în estul României de alți autori (Dragan et al., 2006).

În râurile Răut și Bâc concentrațiile $\Sigma_{16}BPC$ au variat de la 0,67 până la 6,2 și de la 0,93 până la 28 ng/g m.usc., corespunzător (Figura 4.31 și 4.32).

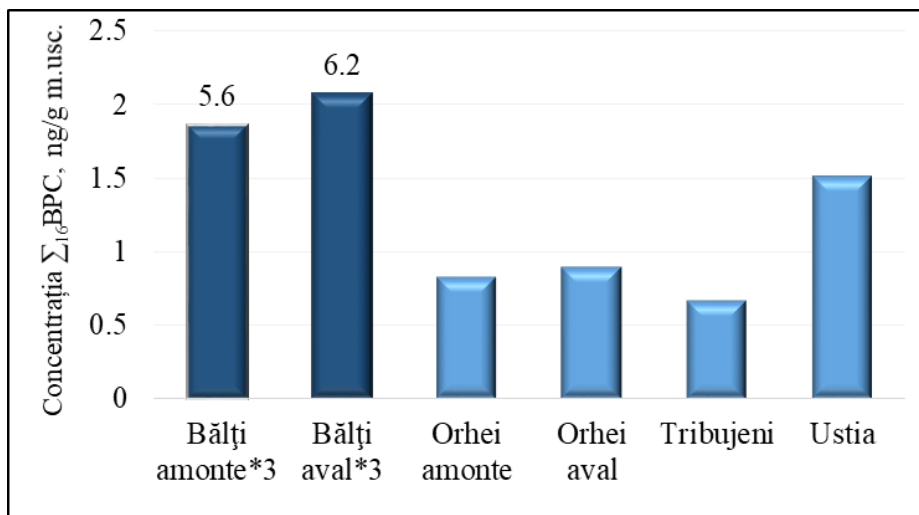


Fig. 4.31. Concentrațiile $\Sigma_{16}BPC$ în depunerile subacvatice ale r. Răut.

În depunerile subacvatice ale r. Răut din zona mun. Bălți (în amonte și aval) au fost înregistrate concentrații maxime ale compușilor BPC în comparație cu alte locuri de prelevare. Ambele locuri de colectare a probelor se află în zonă cu influența activității umane semnificative asupra stării ecologice a r. Răut.

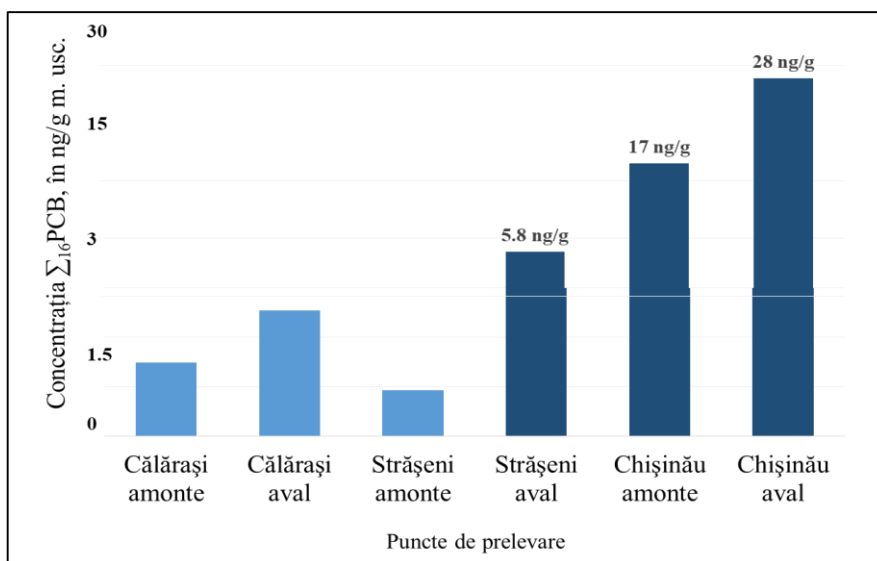


Fig. 4.32. Concentrațiile $\Sigma_{16}BPC$ în depunerile subacvatice ale râul Bâc.

În rezultatul investigației depunerilor subacvatice ale r. Bâc sa fost stabilită o creștere a concentrațiilor BPC în avalul orașelor Călărași, Strășeni și, în special, mun. Chișinău, unde a fost înregistrată concentrația maximă (28 ng/g m.usc.).

Concentrațiile $\sum_{16}BPC$ înregistrate în studiul nostru sunt similare cu rezultatele publicate în anul 2013 (Gillefalk, Lindberg, 2013). Datele obținute sunt comparabile cu rezultatele cercetărilor din bazinul Mării Negre (Tabelul 1.6). Concentrațiile $\sum BPC$ în depunerile subacvatice din ecosistemele acvatice a R. Moldova sunt similare cu cele din delta Dunării (România), fiind mai mici mai mici de cele din golful Odesei și Delta Dunării din Ucraina (Fillmann et al., 2002).

Concentrațiile $\sum BPC$ din studiu nostru sunt aproape de 10 ori mai mici decât cele publicate într-un studiu obținut în ultimii ani în estuarul r. Bug și Delta fl. Nipru (Burgess et al., 2011). De asemenea, datele noastre au fost aproape de trei ori mai mici decât cele stabilite pentru Delta Dunării, Ucraina (Burgess et al., 2011).

Din grupul celor 20 de congeneri ai BPC analizați, 16 compuși au fost depistați aproape în fiecare probă de depuneri, printre care BPC- 28, -52, -77, -101, -105, -118, -126, -138, -156, -157, -167, 170, -180, -189, -209. Congenerii BPC-81, BC-114, BC-123 și BC-169 nu au fost depistați sau au fost sub limita de detecție a instrumentului. Profilul congenerilor BPC din depunerile subacvatice ale râurilor studiate este prezentat în Figurele 4.33– 4.36.

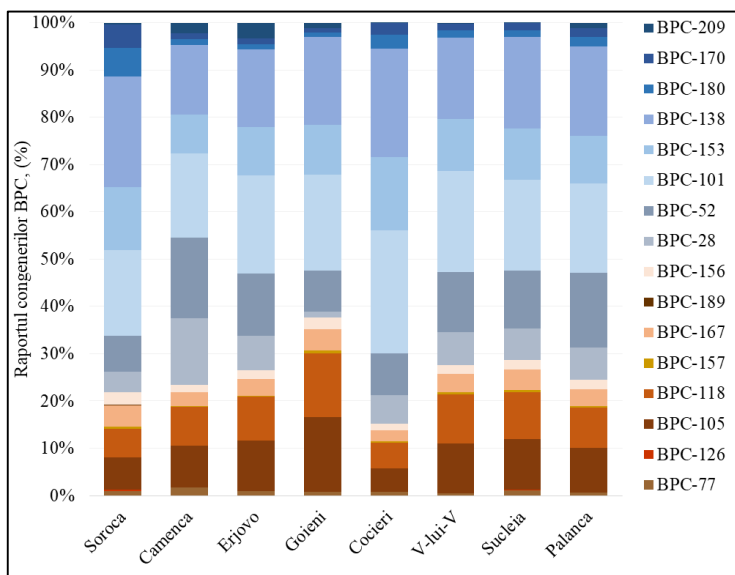


Fig. 4.33. Raportul dintre congenerii BPC în depunerile subacvatice ale fl. Nistru.

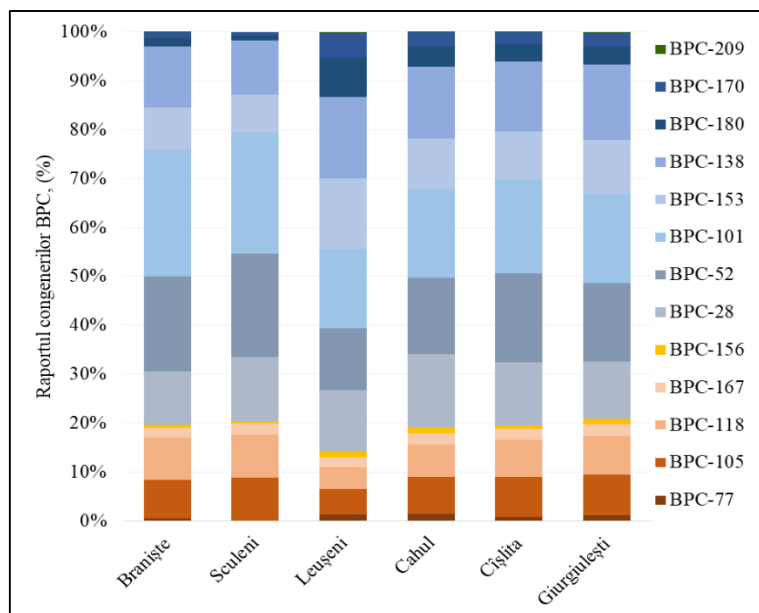


Fig. 4.34. Raportul dintre congenerii BPC în depunerile subacvatice ale r. Prut.

În rezultatul analizei raportului congenerilor BPC a fost evidențiată dominanța congenerilor noncoplanari ce posedă o toxicitate scăzută (mai cunoscuți ca "non-dioxin-like" BPC) în toate depunerile subacvatice investigate (BPC-28, -52, -101, -153, -138, -180, -170, -209). Acești compuși au fost detectați în fiecare probă analizată în diapazonul concentrațiilor de la 0,47 până la 22,8 ng/g m.usc. Raportul congenerilor noncoplanari a alcătuit 62-92 % din conținutul total al compușilor BPC determinați.

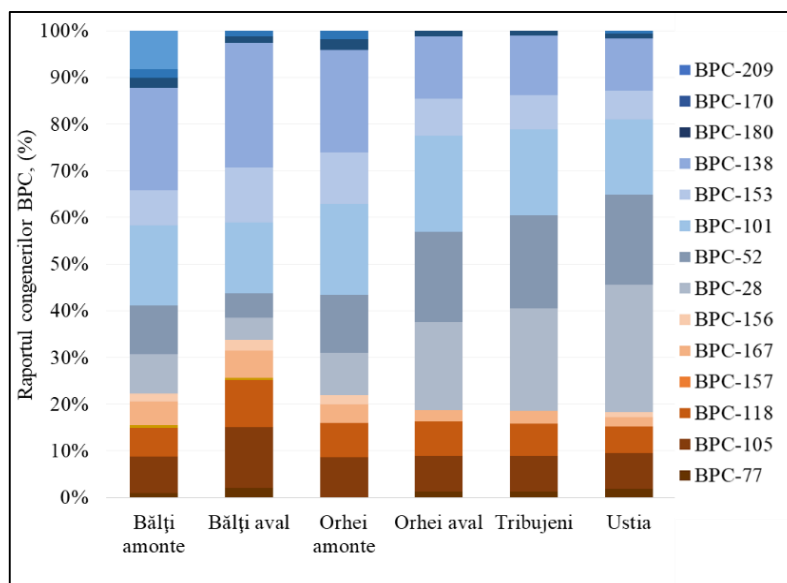


Fig. 4.35. Raportul dintre congenerii BPC în depunerile subacvatice ale r. Răut.

Congenerii BPC cu structură coplanară posedă proprietăți toxice apropiate dioxinelor și au sunt grupați în ”dioxin-like” BPC. Raportul acestor compuși a constituit de la 8 până la 38 % din conținutul total al BPC. Mai mulți compuși ”dioxin-like” ($\sum_8\text{BPC} = -77, -126, -105, -118, -157, -167, -189, -156$) au fost detectați în depunerile subacvatice ale ecosistemelor investigate. Valori ridicate au fost înregistrate în fl. Nistru (la Soroca cu 2,8 ng/g m.usc.), în r. Răut (2,1 ng/g m.usc) și r. Bâc (5,5 ng/g m.usc.)

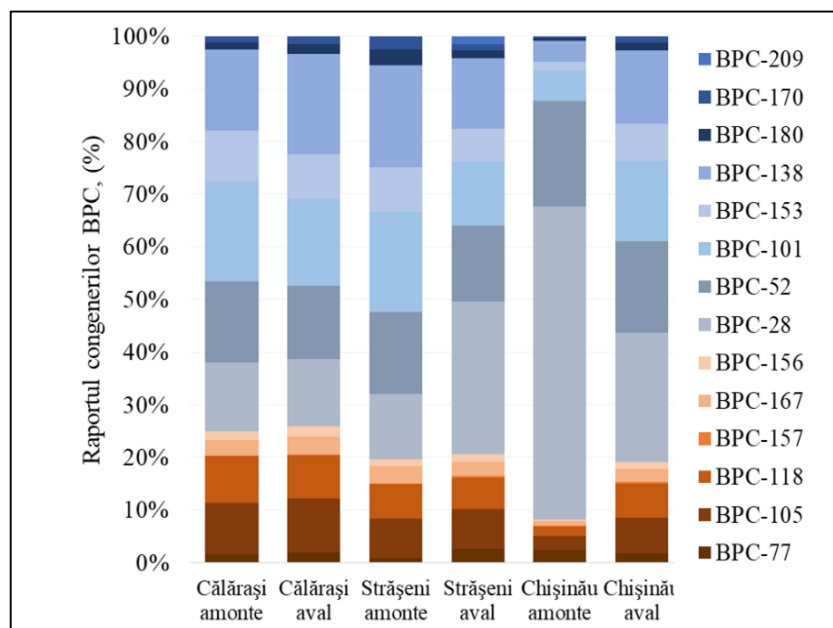


Fig. 4.36. Raportul dintre congenerii BPC în depunerile subacvatice ale r. Bâc.

Analiza raportului compușilor BPC în ecosistemele acvatice ajută la evidențierea surselor de poluare legate de activități umane (Rawn et al., 2000; Evans, Muir, 2016). Profilul BPC a fost dominat de congenerii penta- și hexaclorurați care au alcătuit 33% și 28%, corespunzător, din toți congenerii depistați în probele analizate (Figurele 7.1-7.4 Anexa 7).

Congenerii tri- și tetra-clorurați au constituit câte 16% pentru fiecare grup și au fost urmați de congenerii heptaclorurați cu 3% și deca-clorurați cu 1%.

Predominarea compușilor mai grei (penta- și hexaclorurați) prezintă o dovadă a explicației fenomenului de pătrunde în ecosistemele acvatice ale apelor uzate sau scurgeri de pe suprafață ce conțin BPC. Datorită proprietăților fizico-chimice congenerii mai grei pot persista un timp mai îndelungat în depunerile subacvatice în comparație cu cei tri- și tetra-clorurați.

Pentru depunerile subacvatice ale fl. Nistru a fost stabilită o corelație puternică ($r=0,81$) între concentrațiile $\sum_{16}BPC$ și conținutul de carbon organic total (TOC) (Figura 4.37).

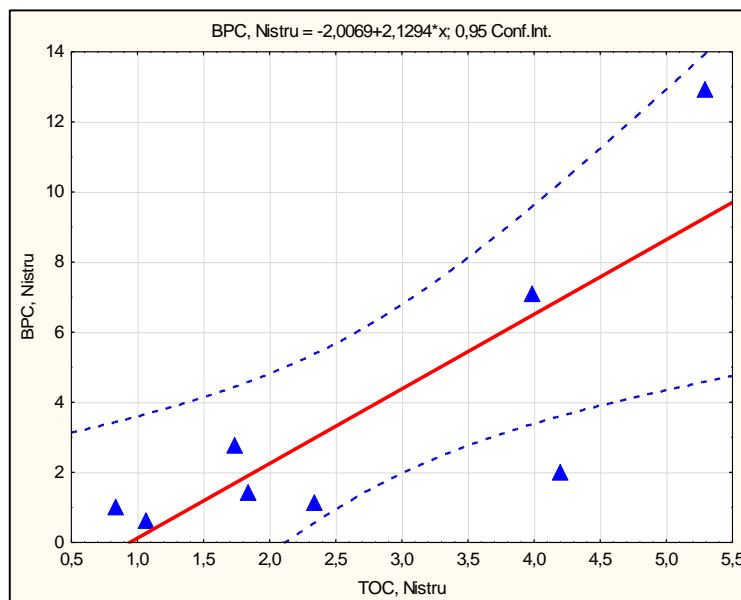


Fig. 4.37. Corelația dintre concentrațiile $\sum_{16}BPC$ în depunerile subacvatice ale fl. Nistru și conținutul TOC ($r=0,81$).

A fost stabilită o corelație pozitivă între concentrația compușilor penta- și hexaclorurați ($r = 0,64$), precum și hexa- și heptaclorurați cu coeficientul de corelație ($r = 0,55$). Prezența compușilor mai puțin clorurați tri- și tetra- cu coeficientul de corelație ($r = 0,51$) în probele analizate se explică prin pătrunderea BPC în ecosistemele acvatice cu scurgerile de pe suprafață în urma precipitațiilor atmosferice și ale apelor uzate.

De asemenea, în urma investigațiilor a fost stabilită o corelație puternică negativă dintre compușii tri- și pentaclorurați ($r = -0,828$), dintre tri- și hexa-clorurați ($r = -0,800$), ceea ce indică originea diferită a compușilor BPC în ecosistemele investigate.

A fost stabilită o corelație pozitivă între concentrațiile compușilor BPC individuali și (TOC) ($r=0,45-0,63$). De asemenea, a fost stabilită corelația compușilor bifenilici policlorurați între ei cu coeficientul corelației în limitele 0,6-0,98 (Tabelul 6.1 Anexa 6), ceea ce poate fi explicată prin natura lor hidrofobă și proprietățile fizico-chimice specifice.

Luând în considerație rata ridicată a producției, lipsa reglementărilor și persistența acestora, astăzi compușii difenileterii polibromurați (DEPB) sunt considerați poluanții omniprezenți ai mediului (Van Ael et al., 2012).

Din grupul de 34 de congeneri ai DEPB analizați, în depunerile subacvatice au fost depistați câțiva compuși, și anume DEPB-47, -99, -49/71, -28 și -209.

În fl. Nistru valorile maxime ale DEPB (suma compușilor DEPB-47, -99, -49/71, -28) au fost înregistrate la Soroca (0,32 ng/g m.usc.). În râurile Răut și Bâc valorile maxime ale concentrațiile au constituit 0,27 ng/g m.usc la Bălți (aval) și 2,53 ng/g m.usc. și la Chișinău (aval), corespunzător.

Compusul DEB-209 a fost înregistrat în depunerile subacvatice ale fl. Nistru la Soroca, 12 ng/g m.usc. și în avalul mun. Chișinău în r. Bâc- 6,6 ng/g m.usc.

Aceste locuri de prelevare se află în apropiere de zonele urbanizate și, în specila, în aval, unde se revarsă apele uzate de la stațiile de epurare a apelor menajere și industriale.

Printre cinci congeneri depistați în probe, DEB-47 și DEB-99 au fost compușii dominanți, cu excepția DEB-209. Cel mai frecvent compus a fost DEB-47, alcătuint 52% în mediu din toți congeneri cu variația concentrațiilor de la valoarea <LDD până la 0,51 ng/g m.usc., urmat de DEB-99 cu limitele concentrațiilor între <LDD și 1,3 ng/g m.usc., constituind 37% din toate probele unde a fost depistat.

Pe lângă compușii menționați, alți trei congeneri au fost depistați în depunerile subacvatice ale r. Bâc. DEB-49/77, care a fost găsit în depunerile în aval de Călărași și Chișinău și DEB-28 fiind depistat doar în aval de Chișinău.

În general, rezultatele studiului nostru au demonstrat dominanța tetra- și penta-DEB în depunerile analizate, pe când DEB-209 a fost depistat doar în două locuri de prelevare. Majoritatea studiilor din lume demonstrează contribuția înaltă a tetra- și penta-DEB (DEB-47 și 99) și fracțiuni neglijabile de di- și tri-DEB în depuneri (Wang et al., 2016).

Cu toate că difenileterii decabromurați, în primul rând DEB-209, constituie aproape 75% din producția mondială a DEPB, rezultatele cercetărilor demonstrează prezența în depuneri a compușilor ușor bromurați (DEB-47, DEB-99, DEB-100, DEB-153 și DEB-154) care în unele zone studiate predomină asupra fracției celor mai puternic bromurați. Această diferență poate fi cauzată de utilizarea diferitor formule comerciale ale DEPB în diferite țări ale lumii, sau fracționarea

congenerilor DEPB ce se întâmplă în timpul migrației lor în mediu ambiant, care este cauzată de proprietățile lor fizico-chimice specifice (Tittlemier et al., 2002).

Congenerii înalt bromurați, de ex. DEB-209, au proprietăți puternice hidrofobe și au tendință de a se adsorbe pe suprafața particulelor din depunerile subacvatice, în timp ce congenerii ușor-bromurați, de ex. DEB-28, sunt mai solubili în apă (Palm et al., 2002; Grant et al., 2011).

Studiile privind influența DEPB asupra ecosistemelor acvatice din bazinul Mării Negre sunt foarte limitate. Concentrațiile ale DEPB în depunerile subacvatice din studiul dat a variat de la <LDD până la 2,5 ng/g m.usc., fiind comparabile cu concentrațiile \sum_7 DEPB (<0,1 ng/g m.usc.) din delta Dunării, România (Covaci et al., 2006) și care au fost de zece de ori mai mici decât concentrațiile din acest studiu (Tabelul 1.6).

Conținutul DEPB a fost aproape de zece de ori mai mic decât conținutul DEPB din depunerile din râul Predecelle, Franța (Labadie et al., 2010) și râul Ebro, Spania (Lacorte et al., 2006) cu valori medii ale concentrațiilor \sum_7 DEPB de 27 și \sum_{40} DEPB de la <LDD-21 ng/g m.usc. respectiv. Valorile similare au fost stabilite pentru r. Niagara, Canada – 24 ng/g m.usc., (Richman et al., 2013). Studiul mълurilor din lacul Baikal (Ok et al., 2013) a demonstrat prezența DEPB în concentrații de 4 ori mai mici (0,58 ng/g m.usc.) decât cele stabilite în lucrarea dată.

Majoritatea cercetărilor asupra DEPB s-a concentrat în regiunea Asiei de Sud și de Est, unde sunt situate multe centre industriale și întreprinderi de producere sau reciclare a producției care conține compuși DEPB. Valori ale \sum DEPB care pot fi comparate cu rezultatele din studiul nostru au fost înregistrate în depuneri colectate din Marea Chinei de Est (0,03-1,26 și 0,20-3,15 ng/g m.usc., (Liu et al., 2015), din estuarul fl. Galben, China (1,97-6,46 ng/g m.usc., Yuan et al., 2016) și în depunerile colectate din sistemul riveran al regiunii Hanoi, Vietnam (valori medii de 1,33 ng/g m.usc., Mai et al., 2018).

Concentrații foarte mari în comparație cu datele noastre au fost observate în r. Fuhe și lacul Baiyangdian în Nordul Chinei, unde valorile \sum DEPB au variat de la 5,5 până la 300 ng/g m.usc. (Hu et al., 2010). De asemenea, valori ridicate (3,77-347 ng/g m. usc.) au fost înregistrate în depunerile în lacul Taihu, China (JWang et al., 2016) și în Golful Tongyeong în Korea (2,18-307 ng/g m.usc., Lee et al., 2018), astfel a fost stabilit că contaminarea depunerilor subacvatice cu DEPB este puternic asociată cu activitatea umană.

La nivel mondial contaminarea mediului cu DEPB în primul rând este atribuită la utilizarea continuă și extensivă a deca-DEB (Law et al., 2014). Distribuția spațială a contaminării cu DEPB

arată că zonele urbane sunt surse principale de contaminare cu DEPb având în vedere utilizarea acestor compuși în industria modernă și produse de consum. Congenerii DEB-47 și -99 printre alții sunt cei mai frecvent detectați în probele de pește și moluște (Weijis et al., 2010; Liu et al., 2005). În multe studii, congenerii predominanți depistați în hidrobionți au fost DEB-47, -99, -100, -153 și -154, ceea ce a fost similar cu compușii DEPb depistați în depuneri. Bazându-se pe persistența și caracterul hidrofob al DEPb, bioacumularea în organisme acvatice este indiscutabilă. Acest fapt a fost confirmat în rezultatul investigațiilor, când concentrațiile ridicate, comparativ cu cele din depuneri, au fost depistate în organismele acvatice în diferite părți ale lumii (Moon et al., 2007; Covaci et al., 2006; Gu et al., 2017).

4.4 Evaluarea stării ecologice a depunerilor subacvatice.

Monitorizarea depunerilor subacvatice a devenit o componentă de bază în estimarea complexă a stării corpurilor de apă dulce, în deosebi, a nivelului de poluare cu substanțe organice persistente. Evaluarea stării poate fi divizată în 2 etape: evaluarea preliminară generală și interpretarea rezultatelor tuturor parametrilor evaluați. Ca exemplu, determinarea și estimarea parametrilor fizico-chimici (starea redox, pH, conținutul de oxigen, temperatura, granulometria, conținutul carbonului total etc.). Dar această metodă este limitată de numeroase cerințe, inclusiv modificarea depunerilor în timp și spațiu. Deseori, o schimbare a unuia dintre acești parametri poate duce la schimbări radicale ale obiectului testat, care la rândul său poate duce la estimări incorecte ale stării ecologice a mediului acvatic. Efectele toxicologice ale depunerilor subacvatice în majoritatea cazurilor sunt apreciate prin metode de biotestare și bioindicare, care reprezintă un compartiment de studii ecotoxicologice, destul de complicate, costisitoare și pe termen de lungă durată.

În prezent pe scară largă în evaluarea stării ecologice se utilizează mai mulți indici. Unii dintre aceștia sunt: concentrare, încărcare a poluării, coeficienți de poluare etc. Dezavantajul acestor metode este lipsa unei elaborări clare privind criteriile de fon. Utilizarea acestor abordări, nu include mulți indicatori ai compoziției naturale ale depunerilor subacvatice, care poate fi diferită după origine, nu numai în diferite ecosisteme acvatice, dar și în diferite părți ale acestora. Unul din neajunsurile acestei metode este faptul că parametrii granulometrici, care sunt determinatori, împreună cu conținutul materiei organice și starea redox a potențialului depunerilor subacvatice, de a fi acumulatori sau surse ale poluanților în ecosistemele acvatice.

Una din abordările frecvent utilizată este evaluarea calității depunerilor subacvatice bazată pe abordări metodologice elaborate pentru soluri, în deosebi, că pentru soluri deja sunt elaborate standarde și determinate concentrațiile maxime de limită a mai multor poluanți persistenți și există mai multe materiale despre concentrațiile de fon. Cu toate acestea, utilizarea metodelor de evaluare a solurilor la fel nu este suficientă și corectă pentru evaluarea depunerilor subacvatice deoarece geneza formării acestora deferă radical de formarea și modificare componentei solurilor. Astfel există un număr mare de metode și de ghiduri pentru estimarea calității depunerilor subacvatice în special pentru a estima și preveni riscul de contaminare a acestora.

În cadrul investigațiilor, au fost utilizate trei sisteme, elaborate în Rusia, Norvegia și Canada. Normativul elaborat în Rusia presupune 5 clase de calitate pentru majoritatea poluanților persistenți: clasa 0 – curate, clasa I – slab poluate, clasa II – moderat poluate, clasa III – poluate, clasa IV – extrem poluate (Региональный норматив, 1996).

Clasificarea limitelor de calitate este importantă deoarece în clasele sunt determinate categoriile de activități necesare pentru evaluarea și prevenirea riscurilor: Clasa I (slab poluate) – zona normală, stare(favorabilă), activitatea la nivelul țintă, Clasa II (moderat poluate) – zona de risc, stare nefavorabilă, activitatea la nivelul limită; Clasa III (poluate) – zona de criză, clasa este foarte stare nefavorabilă, activitatea la nivelul de verificare; Clasa IV (extrem poluate) – zona de dezastru, stare dezastruoasă, activitatea la nivelul de intervenție.

Conform acestui normativ, bazat pe standarde temporare, după conținutul \sum_6 DDE depunerile subacvatice ale fl. Nistru de la Soroca până la Cocieri, în r. Prut – la Leușeni, în r. Răut pe porțiunea Bălți-Orhei și în r. Bâc din aval de Călărași până în aval de Chișinău se referă la clasa IV – extrem de poluate și corespund zonei de dezastru, care necesită intervenții de prevenire. Alte porțiuni: r. Prut la Sculeni, r. Răut în amonte de Orhei și Ustie, r. Bâc la Călărași corespund clasei III – poluate, zonă de criză, stare foarte nefavorabilă și care necesită activități de verificare. Depunerile din Nistrul inferior (Vadu-lui-Vodă – Palanca), r. Prut (Braniște, Cahul – Giurgiulești), r. Răut la Trebujeni corespund clasei II – moderat poluate, zonă de risc, stare nefavorabilă, activitatea la nivelul limită.

De accentual faptul că depunerile subacvatice a r. Bâc în aval mun. Chișinău corespund **clasei III și II** după conținutul ale 7 compușilor individuali ai bifenililor policlorurați (BPC).

Ghidul canadian pentru estimarea calității sedimentelor subacvatice elaborat de către Consiliului al Ministerelor Mediului (Canadian environmental quality guidelines, 1999) propune utilizarea valorii nivelului efectelor adverse probabile asupra organismelor acvatice (probable effect

level, PEL). În plus, sunt propuse și standardele temporare ale calității sedimentelor (interim sediment quality guideline standards, ISQGS). Această abordare, de asemenea, a fost utilizată în evaluarea stării depunerilor subacvatice de către Sapozhnikova Y. și Zubcov E. (Sapozhnikova et al., 2005).

Analiza datelor a demonstrat că concentrațiile *p,p'*-DDD, *p,p'*-DDE și *p,p'*-DDT în depunerile analizate sunt mai înalte decât valorile standardelor temporare canadiene (Interim sediment quality guideline standards, ISQGS – 3,54, 1,42 și 1,19 ng/g de m. usc., corespunzător) în mai multe zone de prelevare (Tabelul 4.1). În fl. Nistru și r. Prut concentrațiile de *p,p'*-DDE a depășit valorile standardelor temporare în toate probele analizate, iar concentrațiile *p,p'*-DDD și *p,p'*-DDT – 43% în fl. Nistru și 50 % în Prut. În râurile Răut și Bâc concentrațiile *p,p'*-DDD au depășit limitele stabilite în 65% de cazuri, *p,p'*-DDE – în 59% și *p,p'*-DDT – în 53% (Ivanova et al., 2021).

Tabelul 4.1. Estimarea riscurilor potențiale conform Ghidului canadian pentru calitatea depunerilor subacvatice.

Compusul	Diapazonul concentrațiilor în depuneri (ng/g m.usc.)	ISQG	> ISQG (%) ^a	PEL	> PEL (%) ^a
Fl. Nistru și r. Prut (2016-2018)					
<i>p,p'</i> -DDD	0,94 – 7,4	3,54	43	8,51	-
<i>p,p'</i> -DDE	1,4 – 25	1,42	100	6,75	36
<i>p,p'</i> -DDT	0,088 – 5,7	1,19	50	4,77	14
BPC _{total}	0,66 – 13	34,1	-	277	-
R. Răut și Bâc (2018)					
<i>p,p'</i> -DDD	0,85 – 69	3,54	65	8,51	47
<i>p,p'</i> -DDE	0,62 – 44	1,42	59	6,75	59
<i>p,p'</i> -DDT	0,032 – 5,8	1,19	53	4,77	6
BPC _{total}	0,31 – 28	34,1	-	277	-

^a Procentul probelor ce depășesc nivelele corespunzătoare. ”-” nici o probă nu a depășit nivelul corespunzător.

Depunerile subacvatice din fl. Nistru au depășit nivelul efectelor adverse probabile asupra organismelor acvatice (PEL) pentru *p,p'*-DDE și *p,p'*-DDT la Soroca și Cocieri. Aceste stațiuni demonstrează un potențial înalt al efectelor nefaste pentru organismele bentonice și cele planctonice.

Un număr mai mare de probe din râurile Răut și Bîc au depășit PEL atât pentru p,p'-DDE și p,p'-DDT, cât și pentru p,p'-DDD, în deosebi, în zona orașelor Călărași, Strășeni, Orhei, Bălți și Chișinău. Compușii BPC sunt în limitele ISQG și nu au depășit PEL. Compușii BPC sunt în limitele ISQG și nu au depășit PEL.

În anul 2005 (Sapozhnikova et al., 2005) concentrațiile maxime ale Σ DDE (19,7 ng/g m.usc.) în depunerile subacvatice în zona confluenței r. Bîc cu fl. Nistru au fost aproape două ori mai mari depășind cu 66% valorile PEL, stabilite pentru depunerile din apele dulce (MacDonald, Ingersoll, Berger, 2000).

Ghidul norvegian de calitate a mediului (2018) de asemenea poate fi utilizat pentru estimarea toxicității depunerilor subacvatice. Ghidul prevede, la fel, 5 clase de calitate (Tabelul 4.2).

Tabelul 4.2. Sistemul de clasificare pentru poluanți în depuneri subacvatice conform Ghidului norvegian de calitate pentru apă, sedimente și biotă, și valori de concentrații exprimate în ng/g de masa uscată. Σ_7 BPC: 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180. Σ_5 DEPB: 28, 47, 99, 100, 153.

Clasificare	Clasa I	Clasa II	Clasa III	Clasa IV	Clasa V
Toxicitate	Nivelul de fond	Nu este efectul toxic	Efecte cronice de lungă durată	Efecte toxice acute la o expunere de scurtă durată	Efecte toxice extensive
$\Sigma p,p'$ -DDX și o,p' -DDT	0	0-15	15-165	165-1647	>1647
Σ HCH	0	0-0,74	0,74-1,5	1,5-9,8	>9,8
HCB	0	0-17	17-61	61-610	>610
Σ_7 BPC	0	0-4,1	4,1-43	43-430	>430
Σ_5 DEPB	0	0-62	62-79	79-1580	>1580

Limitele fiecărei clase în acest sistem de clasificare, prezintă un nivel al efectelor dăunătoare pentru hidrobionți. Clasa I reprezintă nivelul de fon sau lipsa xenobioticilor; Clasa II reprezintă concentrațiile, efectul cărora este aproape de 0; Clasa III este în limitele propuse de către EU în Directiva apei (Water Frame Directive) și corespunde efectului cronic de lungă durată a xenobioticilor; Clasa IV este bazată pe o toxicitate acută chiar la scurtă durată de expunere, care nu prezintă nici o siguranță pentru organisme acvatice, și Clasa IV – cu efect toxic extensiv (Ghidul norvegian de calitate a mediului, 2018). Acest sistem este similar cu cel elaborat în Rusia cu o diferență privind valoarea limitelor concentrațiilor xenobioticilor între clasele de calitate.

Rezultatele studiului ecotoxicologic pentru fluviul Nistru și râul Prut, Răut și Bâc sunt rezumate în Tabelul 4.3 (Ivanova et al., 2021).

Tabelul 4.3. Clasificarea depunerilor în râuri din Moldova conform standardelor norvegiene de calitate pentru mediu.

Fluviu Nistru	Compușii organici persistenti				
Locuri de prelevare	Σ HCH	Σ_4 DDT	Σ_7 BPC	HCB	Σ_5 DEPB
Soroca	III	III	III	II	II
Camenca	III	III	II	II	II
Erjova	III	III	II	II	II
Goieni	III	III	III	II	II
Cocieri	IV	III	II	II	II
V-lui-V	II	II	II	II	II
Sucleia	II	II	II	II	II
Palanca	II	II	II	II	II
Râul Prut	Compușii organici persistenti				
Locuri de prelevare	Σ HCH	Σ_4 DDT	Σ_7 BPC	HCB	Σ_5 DEPB
Braniște	III	II	II	II	II
Sculeni	III	II	II	II	II
Leușeni	II	II	II	II	II
Cahul	II	II	II	II	II
Câșlița	II	II	II	II	II
Giurgiulești	II	II	II	II	II
Râul Răut	Compușii organici persistenti				
Locuri de prelevare	Σ HCH	Σ_4 DDT	Σ_7 BPC	HCB	Σ_5 DEPB
Bălți amonte	III	III	III	II	II
Bălți aval	IV	III	III	II	II
Orhei amonte	II	III	II	II	II
Orhei aval	II	III	II	II	II
Trebujeni	II		II	II	II
Ustia	II	III	II	II	II

Râul Bâc	Compușii organici persistenți				
	Σ HCH	Σ_4 DDT	Σ_7 BPC	HCB	Σ_5 DEPB
Călărași amonte	II	III	II	II	II
Călărași aval	III	III	II	II	II
Strășeni amonte	III	III	II	II	II
Strășeni aval	IV	III	III	II	II
Chișinău amonte	II	III	III	II	II
Chișinău aval	IV	III	III	II	II

Valorile de concentrații pentru HCB și Σ DEPB în toate locurile de prelevare sunt atribuite la Clasa II de calitate fără efecte toxice asupra organismele ce populează depunerile subacvatice. De asemenea, valorile Σ BPC în majoritatea probelor analizate au fost atribuite la Clasa II de calitate fără efecte toxice, cu excepția unor locuri de colectare precum sunt Soroca în aval, Goieni, Bălți în amonte și aval, Strășeni în aval și Chișinău în amonte și aval. Depunerile din locurile de colectare menționate mai sus conțin BPC în concentrații care pot cauza efecte cronice asupra organismelor acvatice la o expunere de lungă durată (Clasa III).

Conținutul Σ_4 DDT în depunerile fl. Nistrul la Soroca, Camenca, Erjova, Goieni, Cocieri au fost în limitele Clasei III de calitate și corespund depunerilor cu efectele cronice de lungă durată. În sectorul inferior a fluviului (Vadu-lui-Voda-Palanca) depunerile au fost atribuite la Clasa II de calitate sau potențial fără efecte toxice pentru hidrobionți. Acest lucru se explică prin natura depunerilor în majoritatea sa nisipoasă, cu potențial de adsorbție scăzut. La fel pe tot cursul r. Prut depunerile subacvatice corespund Clasei II de calitate după conținutul Σ_4 DDT.

În r. Răut și Bâc cu excepția depunerilor de la Trebujeni (unde predomină pietriș și nisip) concentrațiile Σ_4 DDT corespund Clasei III de calitate cu efectele cronice de lungă durată ale xenobioticelor pentru hidrobionți. La Trebujeni conform standardelor norvegiene măturile corespund clasei II de calitate pentru concentrațiile Σ_4 DDT.

Cu toate că, concentrațiile pesticidului HCH depistate în depunerile subacvatice analizate sunt mai joase în comparație cu concentrațiile DDT, proprietățile toxice ale HCH sunt cu mult mai acute pentru organismele vii (Concha-Graña et al., 2006). Conform standardelor norvegiene în

fl.Nistru de la Soroca până la sectorul medial a lacului de acumulare Dubăsari (Erjova) conform concentrațiilor Σ HCH depunerile se referă la clasa III de calitate, iar în amonte de baraj – la clasa IV fiind cu efecte toxice extensive (sau puternic toxice) pentru organisme acvatice. În r. Prut depunerile subacvatice la Braniște - Sculeni corespund clasei III de calitate după conținutul Σ HCH. În r. Răut avem clasa III în amonte și clasa IV în aval de or. Bălți. În r. Bâc după conținutul Σ HCH putem clasifica mâlurile de la Călărași până în amonte de Strășeni la clasa III de calitate, iar în aval de Strășeni și și în aval de Chișinău – la clasa IV de calitate- extrem de toxice.

După conținutul Σ_7 BPC în fl. Nistru în locurile de colectare Soroca și Goieni, în r. Răut – in amonte și aval de or. Bălți, și în r. Bâc pe porțiunea Strășeni – Chișinău, depunerile subacvatice corespund clasei III de calitate cu efectele cronice ale xenobioticelor de lungă durată.

După conținutul hexaclorobenzenului (HCB) și difenileterilor polibromurați (Σ_5 DEPB) atribuie depunerile subacvatice investigate au fost atribuite la clasa II de calitate fără efecte toxice.

4.5 Acumularea unor pesticide organoclorurate în peștii din fluviul Nistru

Pesticidele și produsele lor de transformare în mediul ambiant, trecând prin diferite transformări ca exemplu, diluarea, sedimentarea, hidroliza și fotoliza, procesele de oxidoreducere în ecosistemele acvatice, sunt supuse biodegradării, dar și bioacumulării și bioamplificării – sau acumulării în lanțurile trofice sau nutritive ale biocenozelor, inclusiv a hidrobiocenozelor.

Procesele de pătrundere și bioacumularea pesticidelor în pești depind nu numai de conținutul acestora în depuneri și apă, dar și de componența hranei, de procesele metabolice în pești, în special, de intensitatea proceselor generative (de reproducere) și a celor plastice (de creștere) (Zubcov ș.a., 2016). Este cunoscut faptul că pesticidele se acumulează, în special, în țesuturile cu depozite mari de grăsime, iar bioacumularea depinde și de starea ecologică a ecosistemelor și de proprietățile nemijlocit ale pesticidelor (Nollet, Rathore, 2019).

Pentru determinarea nivelului de acumulare în organisme acvatice, au fost luate ca obiect de studiu 2 specii de pești maturizați cu vârsta de 2-6 ani (Figura 4.38) din fluviul Nistru, sectorul inferior. O specie detritofag *Abramis brama L.*, și specia *Perca fluviatilis L.* un răpitor care prezintă ultima treaptă pentru hidrobiocenoze, ținând cont de faptul creșterii nivelului de acumulare xenobioticelor în lanțul trofic (Ghid metodologic ecotoxicologic de monitorizare a mediului: problematică, tehnici de laborator și investigarea riscului asupra sănătății, 2021).



Fig. 4.38. Plătică (*Abramis brama* L.) și biban (*Perca fluviatilis* L.)

Aceste două specii de pești sunt comune și numeroase în ecosistemele acvatice ale Republicii Moldova, frecvent întâlnite în pescuitul industrial și prezintă valoare economică (Bulat Dm. ș.a., 2014). Numeroase studii ale poluanților organici persistenți în corpurile diferitor specii de pești au demonstrat relevanța utilizării acestor specii în estimarea stării ecologie a corpului de apă analizat (Olsson, Valters, Burreau, 2000; Falandysz et al., 2004; Chuiko et al., 2010; Cervený et al., 2014; Jürgens et al., 2016; Tsygankov, 2019), la rând cu alte specii bentofage (*Carassius auratus gibelio* B., (caras), *Rutilus rutilus* L., (babușcă) și, în special, speciile răpitoare *Stizostedion lucioperca* L., (șalău), *Esox lucius* L., (știucă) pot fi utilizate în biomonitoringul poluării corpurilor acvatice cu poluanți organici persistenți (Sytnik, Mardarevych, Bersan, 2015).

A fost analizat conținutul pesticidelor în mușchii corpului, în ficat și în gonade la etapa III-IV de dezvoltare. A fost dovedit că concentrația pesticidului DDT în lanțurile trofice a fost mult timp și este și în prezent o problemă foarte serioasă. În fiecare verigă ulterioară a lanțului, concentrația de DDT crește într-un diapazon foarte mare. Diferiți cercetători scriu că coeficientul de concentrare în lanțul trofic crește de la 10 până la 1000 ori (Sun et al., 2015; Zhou et al., 2018; Mendes et al., 2019; Nollet, Rathore, 2019).

În anii '80 ai secolului trecut nivelul DDT și al izomerilor acestui pesticid în mușchii corpului la ciprinidele și percidele din ecosistemele acvatice ale Moldovei atingea 500 ng/g de masă umedă, în ficat – până la 1200 ng/g și în gonade – până la 700 ng/g de masă umedă, izomerii HCH fiind în cantități aproape de 10-20 de ori mai mici (din arhiva Laboratorului Hidrobiologie și Ecotoxicologie).

Nu întotdeauna putem compara datele din prezent cu materialele din perioada trecută, când exista un proces de chimizare extrem de intens, iar metodele și tehnicile de laborator erau diferite

față de cele contemporane, cu toate că, în linii generale, aceste rezultate oferă o imagine a conținutului pesticidelor în diferite țesuturi și organe ale peștilor.

De menționat și faptul destul de important că țesuturile și toate organele peștilor din ape dulci conțin grăsimi care în procesul de prelevarea materialului biologic nimeresc în extras împreună cu pesticidele investigate. În acest caz este necesară procedura de curățire a extrasului de pesticide de grăsimi. Asupra acestui proces sa lucrat mult timp pentru diminuarea impactului “curățirii” asupra conținutului pesticidelor.

În mostrele analizate a fost înregistrat DDT și produși lui de transformare DDE și DDD, HCH (izomerii α -, și β -HCH) (Tabelul 4.4) în corespundere cu dinamica acestor substanțe în depunerile subacvatice. Izomerul predominant din HCH a fost β -HCH care, împreună cu α -HCH au fost depistați în 70% din probele analizate. Concentrațiile de Σ HCH în mușchii corpului, ficat și gonade ale *A. brama* au fost mai ridicate în comparație cu concentrațiile ale *P. fluviatilis*. Conținutul de Σ HCH în mușchii corpului *A. brama* au constituit 0,87-3,2 ng/g, concentrația maximă fiind observată la indivizii cu vârsta de 6 ani. Σ HCH la *A. brama* în ficat a variat între 3,4 și 6,6 ng/g; în gonade – 2,8 și 5,1 ng/g de masă umedă. În mușchii corpului de *P. fluviatilis* Σ HCH au fost în limitele de la 0,21 până la 0,34 ng/g de masa umedă, în ficat – 0,45-1,1 ng/g de masă umedă și gonade – 0,41-0,99 ng/g de masă umedă.

Tabelul 4.4. Parametrii biometrici și valorile medii ale pesticidelor organoclorurate (ng/g de masa umedă) în țesuturi și organe ale peștilor din fl. Nistru (sectorul inferior în hotarele R. Moldova).

Pește	<i>n</i>	Vârsta, ani (min-max)	Țesuturi și organe	Conținut de lipide (%)	Σ DDT	Σ HCH
Plătică (<i>Abramis brama</i> L.)	5	(4-6)	Mușchii	3,1±1,1	21±4,4	2,1±0,82
			Ficat	4,2±1,5	30±7,2	5,0±1,1
			Gonade	3,9±0,51	26±5,8	3,9±0,93
Biban (<i>Perca fluviatilis</i> L.)	4	(3-4)	Mușchii	0,65±0,36	3,5±1,6	0,27±0,05
			Ficat	1,8±0,09	5,8±1,5	0,80±0,24
			Gonade	1,7±0,75	5,2±1,4	0,68±0,22

Compușii DDT au fost depistați în 94% de probe analizate. Conținutul metabolizilor se micșorează în ordinea următoare: p,p'-DDE >p,p'-DDD>o,p'-DDD>p,p'-DDT>o,p'-DDE>o,p'-DDT. În mușchii corpului *A. brama* valoarea Σ DDT a variat de la 15 până la 27 ng/g, iar în mușchii

P. fluviatilis Σ DDT a variat de la 1,2 până la 5,4 ng/g de masa umedă. În ficatul *A. brama* și *P. fluviatilis* conținutul a fost în diapazonul 21 – 41 ng/g, și, respectiv, 19 – 36 ng/g. În gonade *A. brama* și *P. fluviatilis* conținutul Σ DDT a oscilat între 3,4 – 7,4 ng/g, și 3,1 – 6,8 ng/g de masa umedă respectiv (Ivanova, 2020). Prezența compușilor de transformare DDD și DDE în mușchii corpului în ficat și gonadele peștilor investigați în concentrații mai mare decât compusul parental DDT indică faptul că o mare parte a DDT a fost supus degradării și nu demonstrează existența poluării recente cu pesticid DDT.

Materiale recente despre studiul conținutului poluanților organici persistenți în ecosistemele acvatice ale Republicii Moldova sunt limitate. Și, totuși, valorile concentrațiilor stabilite în studiul nostru pentru *Abramis brama* sunt similare cu cele stabilite de către Sapozhnikova, Zubcov s.a., și au rămas, practic, în limitele valorilor stabilite. A fost înregistrată prezența Σ DDT în organele următorilor specii de peștilor *Abramis brama*, *Rutilus rutilus heckeli*, *Perca fluviatilis*, *Chondrostoma nasus*, *Carassius auratus gibelio* și *Cyprinus carpio* în limitele 27,7-34,2 ng/g masa umedă în mușchii și gonade, respectiv (Sapozhnikova et al., 2005b). Însă, în studiul lui Sapozhnikova et al., (2005b), acumularea DDT și HCH în mușchii *Perca fluviatilis* a fost aproape de două și de zece ori mai mare, respectiv, în comparație cu studiul nostru.

Alți autori (Сытник, Колесник, Берсан, 2012), care au realizat investigații în anii '80 ai secolului trecut și în anii 2000 în zona Nistrului inferior au înregistrat concentrații de pesticide organoclorurate în mușchii corpului *Abramis brama*, *Perca fluviatilis* și ai altor specii de pești care depășeau de zeci de ori concentrațiile stabilite în studiul nostru.

Au fost înregistrate concentrații extrem de înalte în delta Dunării, valorile Σ DDT și Σ HCH atingând în mușchii și ficatul *Abramis brama* limitele 440 și 770 ng/g masa umedă, 590 și 850 ng/g masa umedă respectiv. Conținutul Σ DDT și Σ HCH în mușchii corpului *Perca fluviatilis* a constituit 1370 și 1360 ng/g masa umedă, cu toate că indivizii de *Perca fluviatilis* analizați în studiul dat au fost cei mai tineri și mici după dimensiuni ale corpului (Sytnik et al., 2015). A fost evidențiată și următoarea ordine de descreștere a compușilor DDD>DDT>DDE, ceea ce indică prezența în apele Dunării din zona studiată a poluării proaspete cu DDT.

Rezultatele noastre de asemenea sunt similare cu rezultatele studiului efectuat în delta Dunării și Marea Neagră în 2010, concentrațiile Σ DDT în corpul peștilor fiind în limitele 19,2-30,3 ng/g masa umedă, cu predominarea metaboliților DDE și DDD asupra compusului parental DDT, indicând poluarea cu DDT în trecut (Stancheva, Georgieva, Makedonski, 2013).

Investigațiile realizate ne dă un imbold pentru a continua investigațiile și studiul privind determinarea atât nivelului de bioacumulare în organismele acvatice cât și determinarea nivelului de toxicitate al xenobioticelor în dependență de factorii externi și de parametrii biologici ai hidrobionților din rețea trofică.

Procesele de bioacumulare, biotransformare și bioredistribuire în corpul organismelor din rețeaua trofică sunt foarte complexe și dificile, și depind de vârstă, sex, etapa de dezvoltare, intensitatea metabolismului al organismelor, starea mediului de trai și nu în ultimul rând de proprietățile și compoziția însuși a xenobioticelor și efectului lor sumar, proceselor de additism, sinergism și antagonism.

Deja sunt materiale care au demonstrat că nivelul substanțelor toxice persistente s-a diminuat vizibil asupra vertebratelor terestre, iar conținutul pesticidelor și ierbicidelor, așa numite ușor degradabile, au devenit și mai toxic pentru ecosistemelor acvatice (Kumar, Prasannamedha 2021).

Astfel lucrările inițiate prin programul doctoral fiind actuale, vor avea o continuitate în profunzime îndelungată. Obținerea noilor cunoștințe în monitorizarea, descifrarea proceselor de migrație și biotransformare a xenobioticelor în mediu acvatic, determinarea nivelului de toleranță și a căilor de minimizare a efectelor nefaste ale acestor substanțe chimice prezintă abordările principale pentru estimarea, prevenirea riscurilor și valorificarea durabilă a resurselor acvatice.

Concluzii la Capitolul 4

- A fost studiată prezența și conținutul unui șir de substanțe toxice organice persistente (pesticide- HCH, DDT, HCB, hidrocarburi aromatice policiclice (HAP), bifenilii policlorurați (BPC) și difenileterii polibromurați (DEPB) în apele și depunerile fl. Nistru, lacului de acumulare Dubăsari, r. Răut, r. Bâc, și nivelul de acumulare în pești din fl. Nistru;
- Izomerul γ -HCH a fost depistat aproape în toate probele de apă, în fl. Nistru oscilând în diapazonul 52 - 114 ng/L, conținutul acestuia fiind maxim la Naslavcea, iar în r. Prut acest izomer a variat de la 10 ng/L până la 164 ng/L in 2016-2020, cu maximele la Leușeni, Giurgiulești. Izomerii α -HCH, β -HCH și δ -HCH au fost depistați în 7-10 % din probe de apă din fluviul Nistru: conținutul α -HCH a variat în diapazonul – 20-70 ng/L, iar β -HCH – în limitele 16-22 ng/L, și δ -HCH – în domeniul 3-11 ng/L;

- Izomerii p,p'-DDT, p,p'-DDD, p,p'-DDE au fost prezenți aproape în toate probele de apă investigate. Concentrațiile acestora au fost mai înalte în r. Prut în partea inferioară unde și conținutul suspensiilor în ape a fost înalt;
- Prezența endosulfanului și endrinei în c-ca 10 % din apele investigate denotă faptul existenței acestor pesticide în solurile Moldovei;
- Concentrațiile sumare ale hidrocarburilor aromatice policiclice (HAP: *naftalină, acenaftilen, acenaften, fluoren, fenantren, antracen, fluoranten și piren*) prezente în apele din ambele cursuri de apă: în fl.Nistru au variat de la 37 până la 109 ng/L fiind mai mici decât cele din r. Prut - 61-264 ng/L, indică asupra poluării permanente a ecosistemelor acvatice cu produse petroliere;
- Depunerile subacvatice ale ambelor ecosisteme sunt acumulatori ai xenobioticelor investigate. Între conținutul reziduurilor $\Sigma_4\text{HCH}$, $\Sigma_6\text{DDT}$ și conținutul carbonului organic total (TOC) în depunerile investigate este stabilită legătură evidentă, pozitivă, iar dintre HCB și TOC – corelație puternică ($r=0,81$), cele mai înalte concentrații ale pesticidelor sunt stabilite în mълuri cu dominanța fracțiilor granulometrice $<0.005\text{mm}$ în amonte de barajul Dubăsari, și în avalul orașelor;
- Dinamica $\Sigma_4\text{HCH}$, $\Sigma_6\text{DDT}$ este similară și între suma acestor reziduuri de pesticide în depunerile subacvatice cu corelația stabilită evidentă ($r = 0,91$ pentru fl.Nistru, $r=0,89$ pentru r. Prut);
- Dinamica pesticidelor organoclorurate în apă și în depuneri subacvatice pe cursul fluviului este similară cu cea a anilor 1977-1987, însă concentrațiile în prezent sunt de zeci de ori mai mici, totuși calitatea apelor investigate se atribuie la clasele 4-5 de calitate, iar a mълurilor la clasele III-IV, conform regulamentelor și standardelor temporare pentru depuneri subacvatice;
- În premieră au fost studiați bifenilii policlorurați (BPC) și difenileterii polibromurați (DEPB) în depunerile subacvatice ale fl. Nistru și r. Prut. Conținutul $\Sigma_{16}\text{BPC}$ a variat de la 0,65 până la 13 ng/g m.usc., cu concentrațiile maxime la Soroca și Cocieri; în r. Prut conținutul acestora a variat de la 0,66 până la 1,9 ng/g m.usc., fiind maxim la Leușeni;
- Pentru depunerile subacvatice în fl. Nistru a fost stabilită o corelație puternică ($r=0,81$) între concentrațiile $\Sigma_{16}\text{BPC}$ și TOC, corelație între compușii BPC individuali și TOC ($r=0,45-0,63$), de asemenea s-a stabilit o corelație între compușii BPC individuali ($r=0,60-0,98$) ce se explică

prin proprietățile lor fizico-chimice specifice și anume solubilitatea joasă în apă, afinitatea de particule în suspensii și proprietăți hidrofobe puternice).

- A fost testată metodologia de prelevare a probelor biologice și determinat nivelul de acumulare a pesticidelor organoclorurate DDT și HCH în mușchii corpului, ficat și gonadele la *Abramis brama* și *Perca fluviatilis* care depinde de proprietățile biologice ale peștilor și conținutul de pesticide în mediu acvatic.

CONCLUZII GENERALE

1. S-a stabilit existența și conținutul unui șir de substanțe toxice organice persistente, inclusiv pesticidele (α -HCH, β -HCH, γ -HCH și δ -HCH, p,p'-DDT, o,p'-DDT și produșii lor de transformare p,p'-DDD, o,p'-DDD, p,p'-DDE și o,p'-DDE, endosulfan, endrină, HCB), 16 hidrocarburi aromatice policiclice (HAP), bifenili policlorurați (BPC) și difenileteri polibromurați (DEPB) în apele și depunerile fl. Nistru, lacului de acumulare Dubăsari, afluenților Răut, Bâc, și r. Prut prin utilizarea metodelor ajustate și tehnicilor analitice performante.
2. Izomerii γ -HCH, p,p'-DDT, p,p'-DDD, p,p'-DDE au fost depistați aproape în toate probele de apă, în fl. Nistru concentrațiile maxime fiind înregistrate la Naslavcea, iar în apele r. Prut – la Leușeni și Giurgiulești.
3. Concentrațiile sumare ale 8 hidrocarburi aromatice policiclice testate (HAP: naftalină, acenaftilen, acenaften, fluoren, fenantren, antracen, fluoranten, piren), din cele 16 prioritare, indică existența poluării permanente a fl.Nistru și r.Prut cu produse petroliere.
4. Depunerile subacvatice ale ambelor ecosisteme sunt acumulatori ai xenobioticelor investigate. Între conținutul reziduurilor \sum_4 HCH, \sum_6 DDT și conținutul de carbon organic total (TOC) din depunerile investigate a fost stabilită o legătura evidentă, pozitivă, iar între HCB și TOC – o corelație puternică ($r=0,81$). Cele mai înalte concentrații ale pesticidelor sunt stabilite în mâlurile cu dominanța fracțiilor granulometrice $<0,005$ mm în amonte de barajul Dubăsari și în avalul orașelor, traversate de râuri.
5. Dinamica și migrația \sum_4 HCH și a \sum_6 DDT este asemănătoare, iar între suma acestor reziduuri de pesticide în depunerile subacvatice există o corelație foarte puternică ($r = 0,91$ – pentru fl. Nistru și $r=0,89$ – pentru r. Prut).
6. Dinamica pesticidelor organoclorurate în apă și depuneri subacvatice pe cursul fl.Nistru este similară celei din anii 1977-1987, însă în prezent concentrațiile sunt de zeci de ori mai mici. Totuși, calitatea apelor investigate se atribuie la clasele IV-V de calitate, iar a mâlurilor – la clasele III-IV, conform regulamentelor naționale și standardelor temporare pentru depuneri subacvatice.
7. În urma analizei, în premieră, a bifenililor policlorurați (\sum_{20} BPC) și difenileterilor polibromurați (\sum_{34} DEPB) în depunerile ecosistemelor acvatice, a fost stabilită predominarea

compușilor mai grei (penta- și hexaclorurați) și compușilor ușor bromurați, ceea ce servește ca dovadă de pătrundere în ecosistemele acvatice a apelor uzate sau a scurgerilor de pe suprafață ce conțin BPC și DEPB.

8. Există o corelație pozitivă ($r=0,81$) între conținutul sumar $\sum_{16}BPC$ și TOC în depunerile subacvatice din fl. Nistru, cât și între conținutul BPC individuali și TOC ($r=0,45-0,63$). De asemenea, există o corelație între compușii BPC individuali ($r=0,60-0,98$).
9. Metodologia testată de prelevare a probelor biologice a permis determinarea nivelului de acumulare a pesticidelor organoclorurate DDT și HCH în muchii corpului, ficat și gonadele la *Abramis brama* și *Perca fluviatilis*, ținând cont de proprietățile biologice ale peștilor și conținutul de pesticide în mediu acvatic.

RECOMANDĂRI

1. Procesele de bioacumulare, biotransformare și bioredistribuire a xenobioticelor în rețeaua trofică sunt foarte dificile, fiind dependente de vârsta, sexul, etapa de dezvoltare și intensitatea metabolismului organismelor, starea mediului lor de trai și, nu în ultimul rând, de proprietățile și compoziția a însăși xenobioticelor și a efectului lor sumar (procese de aditivism, sinergism și antagonism), se recomandă efectuarea cercetărilor ecotoxicologice ale xenobioticelor în dependență de factorii externi și de parametrii biologici.
2. Astfel lucrările inițiate prin programul doctoral fiind actuale, vor avea o continuitate în profunzime îndelungată. Obținerea noilor cunoștințe în monitorizarea, descifrarea proceselor de migrație și biotransformare a xenobioticelor în mediu acvatic, determinarea nivelului de toleranță și a căilor de minimizare a efectelor nefaste ale acestor substanțe chimice sunt abordările principale pentru estimarea, prevenirea riscurilor și valorificarea durabilă a resurselor acvatice.

BIBLIOGRAFIE:

1. ABBASI, G., LI, L., BREIVIK, K. 2019. Global historical stocks and emissions of PBDEs. In: *Environmental science & technology*, vol. 53, nr. 11, pp. 6330-6340. ISSN 15205851.
2. AGARWAL, H. C., MITTAL, P. K., MENON, K. B., PILLAI, M. K. K. 1986. DDT residues in the river Jamuna in Delhi, India. In: *Water, Air, and Soil Pollution*, vol. 28, nr. 1, pp. 89-104. 1573-2932.
3. AISLABIE, J. M., RICHARDS, N. K., BOUL, H. L. 1997. (a). Microbial degradation of DDT and its residues. A review. In: *New Zealand Journal of Agricultural Research*, vol. 40, nr. 2, pp. 269–282. ISSN 0028-8233.
4. ALHARBI, O. M., KHATTAB, R. A., ALI, I. 2018. Health and environmental effects of persistent organic pollutants. In: *Journal of Molecular Liquids*, vol. 263, pp. 442-453. ISSN 01677322.
5. ANTUNES, P., VIANA, P., VINHAS, T., RIVERA, J., GASPAS, E. M. 2012. Emission profiles of polychlorinated dibenzodioxins, polychlorinated dibenzofurans (PCDD/Fs), dioxin-like PCBs and hexachlorobenzene (HCB) from secondary metallurgy industries in Portugal. In: *Chemosphere*, vol. 88, nr. 11, pp. 1332–1339. ISSN 00456535.
6. Anuar. Starea calității apelor de suprafață conform indicilor hidrochimici pe teritoriul Republicii Moldova în anul 2014. Serviciul Hidrometeorologic de Stat (SHS), Chișinău, 2015, 159 p.
7. Anuar. Starea calității solului pe teritoriul Republicii Moldova în 2013. Serviciul Hidrometeorologic de Stat (SHS), Chișinău, 2014, 103 p.
8. Anuar. Starea calității solului pe teritoriul Republicii Moldova în 2014. Serviciul Hidrometeorologic de Stat (SHS), Chișinău, 2015, 157 p.
9. ATLAS, R. M., HAZEN, T. C. 2011. Oil biodegradation and bioremediation: a tale of the two worst spills in US history. In: *Environmental Science & Technology*, vol. 45, nr. 16, pp. 6709–6715. ISSN 1520-5851.
10. ATKINSON, R., AREY, J. 2003. Atmospheric degradation of volatile organic compounds. In: *Chemical reviews*, vol. 103, nr. 12, pp. 4605-4638. eISSN 1520-6890.
11. ATSDR 2002. *Profile for DDT, DDE and DDD*. Agency for Toxic Substances and Disease Registry US Department of Health and Human Services. Public Health Service, 497 p., pp. 17-26.
12. ATSDR 2019. *Toxicological profile for DDT, DDE, DDD (Draft for Public Comment)*. Agency for Toxic Substances and Disease Registry Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service. [citat: 15.07.2020]. Disponibil: <https://wwwn.cdc.gov/TSP/ToxProfiles/ToxProfiles.aspx?id=81&tid=20>
13. BAGI, A., PAMPANIN, D. M., LANZÉN, A., BILSTAD, T., KOMMEDAL, R. 2014. Naphthalene biodegradation in temperate and arctic marine microcosms. In: *Biodegradation*, vol. 25, nr. 1, pp. 111-125. eISSN 1572-9729.
14. BAILEY, R. E. 2001. Global hexachlorobenzene emissions. In: *Chemosphere*, vol. 43, nr. 2,

pp. 167–182. ISSN 00456535.

15. BARBER, J. L., SWEETMAN, A. J., VAN WIJK, D., JONES, K. C. 2005. Hexachlorobenzene in the global environment: Emissions, levels, distribution, trends and processes. In *Science of the Total Environment*, vol. 349, nr. 1–3, pp. 1–44. ISSN 00489697.
16. BARLAS, N., ÇOK, I., AKBULUT, N. 2006. The contamination levels of organochlorine pesticides in water and sediment samples in Uluabat Lake, Turkey. In: *Environmental Monitoring and Assessment*, vol. 118, nr. 1–3, pp. 383–391. ISSN 01676369.
17. BARNHOORN, I., BORNMAN, M. S., JANSEN VAN RENSBURG, C., BOUWMAN, H. 2009. DDT residues in water, sediment, domestic and indigenous biota from a currently DDT-sprayed area. In: *Chemosphere*, vol. 77, nr. 9, pp. 1236–1241. ISSN 00456535.
18. BARNI, M. F. S., ONDARZA, P. M., GONZALEZ, M., DA CUÑA, R., MEIJIDE, F., GROSMAN, F., MIGLIORANZA, K. S. 2016. Persistent organic pollutants (POPs) in fish with different feeding habits inhabiting a shallow lake ecosystem. In: *Science of the Total Environment*, vol. 550, pp. 900-909. ISSN 00489697.
19. BEJAN, U., BOBOC, N., BACAL, P. 2016. *Planul de gestionare al bazinului hidrografic Prut. Ciclul I, 2017 – 2022 Sumar executiv*. Chişinău. 164 p.
20. BERG, H., KIIBUS, M., KAUTSKY, N. 1992. DDT and other insecticides in the Lake Kariba ecosystem, Zimbabwe. In: *Ambio*, vol. 21, nr. 7, pp. 444–450. ISSN 00447447. Disponibil: <https://www.jstor.org/stable/4313985>.
21. BETTINETTI, R., GALASSI, S., GUZZELLA, L., QUADRONI, S., VOLTA, P. 2010. The role of zooplankton in DDT biomagnification in a pelagic food web of Lake Maggiore (Northern Italy). In: *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 17, nr. 9, pp. 1508-1518. ISSN 16147499.
22. BESIS, A., SAMARA, C. 2012. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the indoor and outdoor environments—a review on occurrence and human exposure. In: *Environmental Pollution*, vol. 169, pp. 217-229. ISSN 02697491.
23. BHATT, P., KUMAR, M. S., CHAKRABARTI, T. 2009. Fate and degradation of POP-hexachlorocyclohexane. In: *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, vol. 39, nr. 8, pp. 655-695. ISSN 15476537.
24. BINELLI, A., PROVINI, A. 2003. POPs in edible clams from different Italian and European markets and possible human health risk. In: *Marine Pollution Bulletin*, vol. 46, nr. 7, pp. 879–886. ISSN 0025326X.
25. BJERMO, H., DARNERUD, P. O., LIGNELL, S., PEARSON, M., RANTAKOKKO, P., NÄLSÉN, C., ENGHARDT BARBIERI, H., KIVIRANTA, H., LINDROOS, A. K., GLYNN, A. 2013. Fish intake and breastfeeding time are associated with serum concentrations of organochlorines in a Swedish population. In: *Environment International*, vol. 51, pp. 88–96. ISSN 18736750.
26. BOGDEVICH, O., CADOCHNIKOV, O. 2005. Determination of PCBs in different matrices from Chisinau Power Plant 2 . In: *Buletinul Institutului de Geologie și Seismologie al AȘM*, nr. 1, pp. 74-82. ISSN 1857-0046.

27. BOGDEVICI, O., ENE, A. 2015. Technica cromatografiei de gaze în analize de mediu. În: *Instrumental techniques for Environmental Investigations – Methodological Guide*. Ed.: Ene, A., Iași, pp. 197-213. ISBN 978-606-687-233-1.
28. BOGDEVICH, O., ENE, A., CADOCINICOV, O., CULIGHIN, E. 2013. The analysis of old pesticides and PAHs pollution sources in Low Danube region. In: *Journal of International Scientific Publications: Ecology & Safety*, vol. 7, nr. 2, pp. 233-243. ISSN 1314-7234.
29. BORGÅ, K., BIDDLEMAN, T. F. 2005. Enantiomer fractions of organic chlorinated pesticides in arctic marine ice fauna, zooplankton, and benthos. In: *Environmental Science and Technology*, vol. 39, nr. 10, pp. 3464–3473. ISSN 0013936X.
30. BORJA, J., TALEON, D. M., AURESENIA, J., GALLARDO, S. 2005. Polychlorinated biphenyls and their biodegradation. In: *Process biochemistry*, vol. 40, nr. 6, pp. 1999-2013. ISSN 1359-5113.
31. BRAEKEVELT, E., TITTEMIER, S. A., TOMY, G. T. 2003. Direct measurement of octanol-water partition coefficients of some environmentally relevant brominated diphenyl ether congeners. In: *Chemosphere*, vol. 51, nr. 7, pp. 563–567. ISSN 00456535.
32. BREIVIK, K., PACYNA, J. M., MÜNCH, J. 1999. Use of α -, β -and γ -hexachlorocyclohexane in Europe, 1970–1996. In: *Science of the Total Environment*, vol. 239, nr. 1-3, pp. 151-163. ISSN 00489697.
33. BREIVIK, K., ALCOCK, R., LI, Y. F., BAILEY, R. E., FIEDLER, H., PACYNA, J. M. 2004. Primary sources of selected POPs: Regional and global scale emission inventories. In: *Environmental Pollution*, vol. 128, nr. 1–2, pp. 3–16. ISSN 02697491.
34. BREIVIK, K., SWEETMAN, A., PACYNA, J. M., JONES, K. C. 2002. Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners - A mass balance approach: 2. Emissions. In: *Science of the Total Environment*, vol. 290, nr. 1–3, pp. 199–224. ISSN 00489697.
35. BREIVIK, K., SWEETMAN, A., PACYNA, J. M., JONES, K. C. 2007. Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners - A mass balance approach. 3. An update. In: *Science of the Total Environment*, vol. 377, nr. 2–3, pp. 296–307. ISSN 00489697.
36. BROŽ, J., GRABIC, R., KILIÁN, J., LOJKÁSEK, M., MARKLUND, S., OCELKA, T., PEKÁREK, V., PŘIBYL, J., TYDLITÁT, V., VÝŠKA, J. 2000. The effect of oils on PAH, PCDD, PCDF, and PCB emissions from a spark engine fueled with leaded gasoline. In: *Chemosphere*, vol. 41, nr. 12, pp. 1905–1911. ISSN 00456535.
37. BRUNSTRÖM, B., LUND, B.-O., BERGMAN, A., ASPLUND, L., ATHANASSIADIS, I., ATHANASIADOU, M., JENSEN, S., ÖRBERG, J. 2001. Reproductive toxicity in mink (*Mustela vison*) chronically exposed to environmentally relevant polychlorinated biphenyl concentrations. In: *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol. 20, nr. 10, pp. 2318–2327. ISSN 07307268.
38. BULAT DM., BULAT DN., TODERAȘ I., USATÎ M., ZUBCOV E., UNGUREANU, L. 2014. *Biodiversitatea, bioinvazia și bioindicația: (în studiul faunei piscicole din Republica Moldova*. Chișinău: S. n., 2014, 430 p. ISBN 978-9975-120-38-8

39. BURGESS, R. M., KONOVELTS, I. M., KIPNIS, L. S., LYASHENKO, A. V., GRINTSOV, V. A., PETROV, A. N., TERLETSKAYA, A. V., MILYUKIN, M. V., POVOLOTSKII, M. I., DEMCHENKO, V. Y., BOGOSLOVSKAYA, T. A., TOPKIN, Y. V., VOROBYOVA, T. V., PORTIS, L. M., HO, K. T. 2011. Distribution, magnitude and characterization of the toxicity of Ukrainian estuarine sediments. In: *Marine Pollution Bulletin*, vol. 62, nr. 11, pp. 2442–2462. ISSN 0025326X.
40. CABRERIZO, A., MUIR, D. C., DE SILVA, A. O., WANG, X., LAMOUREUX, S. F., LAFRENIÈRE, M. J. 2018. Legacy and emerging persistent organic pollutants (POPs) in terrestrial compartments in the high Arctic: sorption and secondary sources. In: *Environmental science & technology*, vol. 52, nr. 24, pp. 14187-14197. ISSN 1520-5851.
41. CAL de la, A., ELJARRAT, E., RALDÚA, D., DURÁN, C., BARCELÓ, D. 2008. Spatial variation of DDT and its metabolites in fish and sediment from Cinca River, a tributary of Ebro River (Spain). In: *Chemosphere*, vol. 70, nr. 7, pp. 1182–1189. ISSN 0045-6535.
42. *Canadian environmental quality guidelines*. 1999. Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life: DDT, DDE, and DDD. Canadian Council of Ministers of the Environment, Winnipeg. [citat 18.09.20]. Disponibil: <https://ccme.ca/en/res/ddt-dde-and-ddd-canadian-sediment-quality-guidelines-for-the-protection-of-aquatic-life-en.pdf>
43. CARDELLICCHIO, N., BUCCOLIERI, A., GIANDOMENICO, S., LOPEZ, L., PIZZULLI, F., SPADA, L. 2007. Organic pollutants (PAHs, PCBs) in sediments from the Mar Piccolo in Taranto (Ionian Sea, Southern Italy). In: *Marine Pollution Bulletin*, vol. 55, nr. 10–12, pp. 451–458. ISSN 0025326X.
44. CARRIGER, J. F., HOANG, T. C., RAND, G. M., GARDINALI, P. R., CASTRO, J. 2011. Acute toxicity and effects analysis of endosulfan sulfate to freshwater fish species. In: *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, vol. 60, nr. 2, pp. 281–289. ISSN 00904341.
45. CHEN, H., GAO, B., WANG, S., FANG, J. 2015. Microbial Degradation of Hexachlorocyclohexane (HCH) Pesticides. In: *Advances in Biodegradation and Bioremediation of Industrial Waste*. CRC Press, pp. 195-224. eBook ISBN 9780429089251.
46. CHIUCHIOLO, A. L., DICKHUT, R. M., COCHRAN, M. A., DUCKLOW, H. W. 2004. Persistent organic pollutants at the base of the Antarctic marine food web. In: *Environmental Science and Technology*, vol. 38, nr. 13, pp. 3551–3557. ISSN 0013936X.
47. CHEUNG, K. C., LEUNG, H. M., KONG, K. Y., WONG, M. H. 2007. Residual levels of DDTs and PAHs in freshwater and marine fish from Hong Kong markets and their health risk assessment. In: *Chemosphere*, vol. 66, nr. 3, pp. 460-468.
48. CHOPRA, A. K., SHARMA, M. K., CHAMOLI, S. 2011. Bioaccumulation of organochlorine pesticides in aquatic system - an overview. In: *Environmental monitoring and assessment*, vol. 173, nr.1, 905-916. ISSN 01676369.
49. CHUIKO, G. M., ZAKONNOV, V. V., MOROZOV, A. A., BRODSKII, E. S., SHELEPCHIKOV, A. A., FESHIN, D. B. 2010. Spatial distribution and qualitative composition of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in bottom sediments and bream (*Abramis brama* L.) from the Rybinsk Reservoir. In: *Inland Water Biology*, vol. 3,

nr. 2, pp. 193–202. ISSN 19950829.

50. CIORNEA, V., **IVANOVA, A.**, ZUBCOV, E., ENE, A. 2016. Determination of some organochlorine pesticides in the waters of the Prut River. In: *Annals of the University Dunarea de Jos of Galati: Fascicle II, Mathematics, Physics, Theoretical Mechanics*, vol. 39, nr. 1, pp. 81-85. ISSN : 2067-2071.
51. CIORNEA, V., **IVANOVA, A.**, ZUBCOV, E., ENE, A. 2021. Cromatografia gazoasă cu detector de masă (GC-MS) pentru analize de mediu. În: *Tehnici analitice de înaltă performanță pentru monitorizarea substanțelor toxice din mediu. Ghid metodologic*. Ed. Ene A. Casa Cărții de Știință, Cluj-Napoca, pp. 142-155. ISBN 978-606-17-1848-1.
52. CONCHA-GRAÑA, E., TURNES-CAROU, M. I., MUNIATEGUI-LORENZO, S., LÓPEZ-MAHÍA, P., PRADA-RODRÍGUEZ, D., FERNÁNDEZ-FERNÁNDEZ, E. 2006. Evaluation of HCH isomers and metabolites in soils, leachates, river water and sediments of a highly contaminated area. In: *Chemosphere*, vol. 64, nr. 4, pp. 588–595. ISSN 00456535.
53. CORSOLINI, S., SARÀ, G. 2017. The trophic transfer of persistent pollutants (HCB, DDTs, PCBs) within polar marine food webs. In: *Chemosphere*, vol. 177, pp. 189-199. ISSN 00456535.
54. COVACI, A., GHEORGHE, A., HULEA, O., SCHEPENS, P. 2006. Levels and distribution of organochlorine pesticides, polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in sediments and biota from the Danube Delta, Romania. In: *Environmental Pollution*, vol. 140, nr. 1, pp. 136–149. ISSN 02697491.
55. CULIGHIN, E. 2020. Organochlorine pesticides residues in soil of Soroca District, Republic of Moldova. In: *Chemistry Journal of Moldova*, vol. 15, nr. 1, pp. 41–50. ISSN 23451688.
56. CUMANOVA, A., GILCA, G., ORLOVA, N. 2008. The Fate of Persistent Organic Pollutants (Pops) in the Environment. In: *The Fate of Persistent Organic Pollutants in the Environment* NATO Science for Peace and Security Series. Springer, Dordrecht. pp. 161–171. e-ISBN 978-1-4020-6642-9.
57. DALEY, J. M., PATERSON, G., DROUILLARD, K. G. 2014. Bioamplification as a bioaccumulation mechanism for persistent organic pollutants (POPs) in wildlife. In: *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, vol. 227, pp. 107-155. ISSN 0179-5953.
58. DARNERUD, P. O., ERIKSEN, G. S., JÓHANNESSEN, T., LARSEN, P. B., VILUKSELA, M. 2001. Polybrominated diphenyl ethers: occurrence, dietary exposure, and toxicology. In: *Environmental health perspectives*, vol. 109, nr. 1, pp. 49-68. ISSN 0091-6765.
59. DENG, D., GUO, J., SUN, G., CHEN, X., QIU, M., XU, M. 2011. Aerobic debromination of deca-BDE: Isolation and characterization of an indigenous isolate from a PBDE contaminated sediment. In: *International Biodeterioration & Biodegradation*, vol. 65, nr. 3, pp. 465-469. ISSN 9648305.
60. DEL VENTO, S., DACHS, J. 2002. Prediction of uptake dynamics of persistent organic pollutants by bacteria and phytoplankton. In: *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol. 21, nr. 10, pp. 2099-2107. ISSN 07307268.

61. DERIBE, E., ROSSELAND, B. O., BORGSTRØM, R., SALBU, B., GEBREMARIAM, Z., DADEBO, E., EKLO, O. M. 2013. Biomagnification of DDT and its metabolites in four fish species of a tropical lake. In: *Ecotoxicology and environmental safety*, vol. 95, pp. 10-18. ISSN 01476513.
62. DE WIT, C. A. 2002. An overview of brominated flame retardants in the environment. In: *Chemosphere*, vol. 46, nr. 5, pp. 583-624. ISSN 00456535.
63. DIAS, P. S., CIPRO, C. V. Z., TANIGUCHI, S., MONTONE, R. C. 2013. Persistent organic pollutants in marine biota of São Pedro and São Paulo Archipelago, Brazil. In: *Marine Pollution Bulletin*, vol. 74, nr. 1, pp. 435–440. ISSN 0025326X.
64. DOBROJAN, S.; STRATULAT, I.; DOBROJAN, G. 2014. Calitatea apei râului Răut pe sectorul satului Piatra, raionul Orhei, în perioada de primăvară a anului 2014. In: *Studia Universitatis Moldaviae (Seria Științe Reale și ale Naturii)*, nr. 6(76), pp. 76-79. ISSN 1814-3237.
65. DRAGAN, D., CUCU-MAN, S., DIRTU, A. C., MOCANU, R., VAECK, L. VAN, COVACI, A. 2006. Occurrence of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in soils and sediments from Eastern Romania. In: *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, vol. 86, nr. 11, pp. 833–842. ISSN 10290397.
66. DSIKOWITZKY, L., NORDHAUS, I., ANDARWULAN, N., IRIANTO, H. E., LIOE, H. N., ARIYANI, F., SCHWARZBAUER, J. 2016. Accumulation patterns of lipophilic organic contaminants in surface sediments and in economic important mussel and fish species from Jakarta Bay, Indonesia. In: *Marine pollution bulletin*, vol. 110, nr. 2, pp. 767-777. ISSN 0025326X.
67. DUCA, G., BOGDEVICH, O., CADOCINICOV, O., PORUBIN, D. 2010. The pollution spectrum of old pesticides storages in Moldova. In: *Chemistry Journal of Moldova*, vol. 5, nr. 2, pp. 41-46. ISSN 23451688.
68. DUCA, G., GLADCHI, V., GOREACEVA, N., BUNDUCHI, E., BORODAEV, R., LIS, A., ANGHEL, L., ȘURÎGHINA, O., ROMANCIUC, L. 2010. Impactul afluenților din dreapta asupra calității apelor fluviului nistru în perioada de primăvară a anului 2009. In: *Studia Universitatis (Seria Științe Reale Și Ale Naturii)*, vol. 1, nr. 31, pp. 146–154. ISSN 1857-1735
69. DURAN, R., CRAVO-LAUREAU, C. 2016. Role of environmental factors and microorganisms in determining the fate of polycyclic aromatic hydrocarbons in the marine environment. In: *Microbiology reviews*, vol. 40, nr. 6, pp. 814-830. eISSN 1574-6976.
70. ECHEVESTE, P., AGUSTÍ, S., DACHS, J. 2010. Cell size dependent toxicity thresholds of polycyclic aromatic hydrocarbons to natural and cultured phytoplankton populations. In: *Environmental pollution*, vol. 158, nr. 1, pp. 299-307. ISSN 02697491.
71. ECHEVESTE, P., GALBÁN-MALAGÓN, C., DACHS, J., BERROJALBIZ, N., AGUSTÍ, S. 2016. Toxicity of natural mixtures of organic pollutants in temperate and polar marine phytoplankton. In: *Science of the Total Environment*, vol. 571, pp. 34–41. ISSN 18791026.
72. ELLIOTT, D. W., LIEN, H. L., ZHANG, W. X. 2009. Degradation of lindane by zero-valent

- iron nanoparticles. In: *Journal of Environmental Engineering*, vol. 135, nr. 5, pp. 317-324. eISSN 1943-7870.
73. *EMEP Persistent Organic Pollutants: assessment of transboundary pollution on regional and global scales*. 2016. Co-operative Programme for Monitoring and Evaluation of Long-range Transmission of Air Pollutants in Europe (EMEP) Status Report 3/2016, 81 p. [citat: 12.03.19]. Disponibil: https://en.msceast.org/reports/3_2016.pdf
 74. ENE, A., BOGDEVICH, O., SION, A. 2012. Levels and distribution of organochlorine pesticides (OCPs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in topsoils from SE Romania. In: *Science of the total environment*, vol. 439, pp. 76-86. ISSN 0048-9697.
 75. EPA METHOD 3630C. 1996. Silica gel cleanup. The Environmental Protection Agency (EPA) of the United States, 15 p.
 76. EPA METHOD 608.3. 2016. Organochlorine Pesticides and PCBs by GC/HSD. The Environmental Protection Agency (EPA) of the United States, 61 p.
 77. EPA METHOD 3510C. 1996. Separatory funnel liquid-liquid extraction. The Environmental Protection Agency (EPA) of the United States, 8 p.
 78. EVENSET, A., CHRISTENSEN, G. N., CARROLL, J., ZABORSKA, A., BERGER, U., HERZKE, D., GREGOR, D. 2007. Historical trends in persistent organic pollutants and metals recorded in sediment from Lake Ellasjøen, Bjørnøya, Norwegian Arctic. In: *Environmental Pollution*, vol. 146, nr. 1, pp. 196–205. ISSN 02697491.
 79. EVANS, M. S., MUIR, D. C. 2016. Persistent organic contaminants in sediments and biota of Great Slave Lake, Canada: Slave River and long-range atmospheric source influences. In: *Journal of Great Lakes Research*, vol. 42, nr. 2, pp. 233-247. ISSN 0380-1330.
 80. FAIRBROTHER, A., MUIR, D., SOLOMON, K. R., ANKLEY, G. T., RUDD, M. A., BOXALL, A. B., BROOKS, B. W. 2019. Toward sustainable environmental quality: priority research questions for North America. In: *Environmental toxicology and chemistry*, vol. 38, nr. 8, pp. 1606-1624. eISSN 1552-8618.
 81. FALANDYSZ, J., WYRZYKOWSKA, B., WARZOCHA, J., BARSKA, I., GARBACIK-WESOŁOWSKA, A., SZEFER, P. 2004. Organochlorine pesticides and PCBs in perch *Perca fluviatilis* from the Odra/Oder river estuary, Baltic Sea. In: *Food Chemistry*, vol. 87, nr. 1, pp. 17–23. ISSN 03088146.
 82. FERENCZ, L., ADALBERT, B., BALOG, A. 2010. A Pesticide survey in soil, water and foodstuffs from Central Romania The use of fungal entomopathogens View project A PESTICIDE SURVEY IN SOIL, WATER AND FOODSTUFFS FROM CENTRAL ROMANIA. In: *Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences*, vol. 5, nr. 1. Pp. 111-118. e-ISSN 1844 - 489X. Disponibil: <http://www.cjees.ro/viewTopic.php?topicId=80>
 83. FIELD, J. A., SIERRA-ALVAREZ, R. 2008. Microbial transformation and degradation of polychlorinated biphenyls. In: *Environmental Pollution*, vol. 155, nr. 1, pp. 1-12. ISSN 02697491.
 84. FILLMANN, G., TOLOSA, I., BARTOCCI, J., VILLENEUVE, J. P. 2002. Persistent organochlorine residues in sediments from the Black Sea. In: *Marine Pollution Bulletin*, vol.

- 44, nr. 2, pp. 122–133. ISSN 0025326X.
85. FAO. *Food and Agriculture Organization of United Nations. Pesticide disposal series 8. Assessing soil contamination. A reference manual.* Food and agriculture organization of the United Nations, Rome © FAO 2000. [citat: 3.06.2020]. Disponibil: <https://www.fao.org/3/x2570e/x2570e00.htm#TOC>
86. FOGHT, J., APRIL, T., BIGGAR, K., AISLABIE, J. 2001. Bioremediation of DDT-contaminated soils: a review. In: *Bioremediation Journal*, vol. 5, nr. 3, pp. 225-246. ISSN 10889868.
87. FROUIN, H., DANGERFIELD, N., MACDONALD, R. W., GALBRAITH, M., CREWE, N., SHAW, P., MACKAS, D., ROSS, P. S. 2013. Partitioning and bioaccumulation of pcbs and pbdes in marine plankton from the strait of Georgia, British Columbia, Canada. In: *Progress in Oceanography*, vol. 115, pp. 65–75. ISSN 00796611.
88. FU, S., CHU, S., XU, X. 2001. Organochlorine Pesticide Residue in Soils from Tibet, China Environmental Contamination and Toxicology. In: *Environ. Contam. Toxicol*, vol. 66, pp. 171–177. ISSN 0007-4861.
89. GAVRILESCU, M. 2005. Fate of pesticides in the environment and its bioremediation. In *Engineering in Life Sciences*, vol. 5, nr. 6, pp. 497–526. e-ISSN:1618-2863. Disponibil: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/elsc.200520098>
90. GE, J., LIU, M., YUN, X., YANG, Y., ZHANG, M., LI, Q. X., WANG, J. 2014. Occurrence, distribution and seasonal variations of polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in surface waters of the East Lake, China. In: *Chemosphere*, vol. 103, , pp. 256–262. ISSN 18791298.
91. Ghid de prelevare a probelor hidrochimice și hidrobiologice = Hydrochemical and hydrobiological sampling guidance. 2015. Progr. Operațional Comun România Ucraina-Republica Moldova 2007-2013; ed.: Toderaș Ion, Zubcov Elena, Bilețchi Lucia, Chișinău: S. n., Tipogr. “Elan Poligraf”). – 64 p. – Granițe comune. Soluții comune. ISBN 978-9975-128-28-5. Disponibil: <https://www.eco-tiras.org/docs/berg/book%20eng%20ro.pdf>
92. Ghid metodologic ecotoxicologic de monitorizare a mediului: problematică, tehnici de laborator și investigarea riscului asupra sănătății. 2021. BSB27-MONITOX, Programul Operațional Comun Bazinul Mării Negre, Institute of Zoology, Center of Research of Hydrobiocenoses and Ecotoxicology; editori: Elena Zubcov, Antoaneta Ene. – Chișinău: S. n., (Î.S. F.E.-P. „Tipografia Centrală”). – 112 p., ISBN 978-9975-157-79-7. Disponibil: <https://zoology.md/sites/default/files/2021-10/Ghid%20metodologic%20ecotoxicologic%202021.pdf>.
93. Ghid metodologic pentru monitorizarea impactului hidroenergetic asupra ecosistemelor fluviale transfrontaliere. 2021. BSB165-HydroEcoNex, Programul Operațional Comun Bazinul Mării Negre, Institute of Zoology, Republic of Moldova, Center of Research of Hydrobiocenoses; editori: Elena Zubcov, Lucia Bilețchi. – Chișinău: S. n., 2021 (F.E.-P. „Tipografia Centrală”), 80 p., ISBN 978-9975-157-80-3. Disponibil: https://zoology.md/sites/default/files/2021-10/Ghid_Monitorizarea%20impactului%20hidroenergetic_ecosisteme%20fluviale_RO_0.pdf

94. GILFELFALK, M., LINDBERG, F. 2013. *Sediment state and flow - an investigation of the sediment pollution and transport on the Bâc River, Republic of Moldova – A minor field study*. TRITA-LWR Degree Project 13:3. Stockholm, Sweden, 67 p. ISSN 1651-064X.
95. Ghidul Norwegian de calitate a mediului. 2018. Directia Grupa Directiva Apei 02:2018. 222 p. Klassifiseringsveileder 02:2018 Klassifisering av miljøtilstand i vann. Økologisk og kjemisk klassifiseringsystem for kystvann, grunnvann, innsjøer og elver. Disponibil: <https://www.vannportalen.no/veiledere/klassifiseringsveileder/>
96. GÓMEZ-GUTIÉRREZ, A., GARNACHO, E., BAYONA, J. M., ALBAIGÉS, J. 2007. Screening ecological risk assessment of persistent organic pollutants in Mediterranean sea sediments. In: *Environment International*, vol. 33, nr. 7, pp. 867–876. ISSN 18736750.
97. GRANT, P. B. C., JOHANNESSEN, S. C., MACDONALD, R. W., YUNKER, M. B., SANBORN, M., DANGERFIELD, N., WRIGHT, C., ROSS, P. S. 2011. Environmental fractionation of PCBs and PBDEs during particle transport as recorded by sediments in coastal waters. In: *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol. 30, nr. 7, pp. 1522–1532. ISSN 07307268.
98. GU, S. Y., EKPEGHERE, K. I., KIM, H. Y., LEE, I. S., KIM, D. H., CHOO, G., OH, J. E. 2017. Brominated flame retardants in marine environment focused on aquaculture area: Occurrence, source and bioaccumulation. In: *Science of the Total Environment*, vol. 601–602, pp. 1182–1191. ISSN 18791026.
99. GUGLIELMO, F., LAMMEL, G., MAIER-REIMER, E. 2009. Global environmental cycling of γ -HCH and DDT in the 1980s - A study using a coupled atmosphere and ocean general circulation model. In: *Chemosphere*, vol. 76, nr. 11, pp. 1509–1517. ISSN 00456535.
100. A handbook for determining the sources of PCB contamination in sediments. 2012. Technical report. Battelle Memorial Institute. U.S. Environmental Protection Agency ORD. 164 p.
101. HAMILTON, D. J., AMBRUS, A., DIETERLE, R. M., FELSOT, A. S., HARRIS, C. A., HOLLAND, P. T., WONG, S. S. 2003. Regulatory limits for pesticide residues in water (IUPAC Technical Report). In: *Pure and Applied Chemistry*, vol. 75, nr. 8, pp. 1123-1155. ISSN 1365-3075.
102. HARITASH, A. K., KAUSHIK, C. P. 2009. Biodegradation aspects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs): A review. In *Journal of Hazardous Materials*, vol. 169, nr. 1–3, pp. 1–15. ISSN 03043894.
103. HARMON, S. M. 2009. Effects of pollution on freshwater organisms. In: *Water Environment Research*, vol. 81, nr. 10, pp. 2030-2069. e-ISSN 1554-7531.
104. HE, S., LI, M., JIN, J., WANG, Y., BU, Y., XU, M., LIU, A. 2013. Concentrations and trends of halogenated flame retardants in the pooled serum of residents of Laizhou Bay, China. In: *Environmental toxicology and chemistry*, vol. 32, nr. 6, pp. 1242-1247. ISSN 07307268.
105. HECKEL, D. G. 2012. Insecticide resistance after silent spring. In: *Science*, vol. 337,

nr. 6102, pp. 1612-1614. eISSN 1095-9203.

106. HO, K. T., KONOVELTS, I. M., TERLETSKAYA, A. V., MILYUKIN, M. V., LYASHENKO, A. V., SHITIKOVA, L. I., SHEVCHUK, L. I., AFANASYEV, S. A., KROT, Y. G., ZORINA-SAKHAROVA, K. Y., GONCHARUK, V. V., SKRYNNYK, M. M., CASHMAN, M. A., BURGESS, R. M. 2020. Contaminants, mutagenicity and toxicity in the surface waters of Kyiv, Ukraine. In: *Marine Pollution Bulletin*, vol. 155, , pp. 111–153. ISSN 18793363.
107. HONG, S. H., KANNAN, N., YIM, U. H., CHOI, J. W., SHIM, W. J. 2011. Polychlorinated biphenyls (PCBs) in a benthic ecosystem in Gwangyang Bay, South Korea. In: *Marine Pollution Bulletin*, vol. 62, nr. 12, pp. 2863–2868. ISSN 0025326X.
108. Hotărîre Guvernului Nr. 890 din 12.11.2013 pentru aprobarea Regulamentului cu privire la cerințele de calitate a mediului pentru apele de suprafață. 2013. În: Monitorul Oficial Nr. 262-267 art. Nr:1006, 12 p.
109. HU, G., XU, Z., DAI, J., MAI, B., CAO, H., WANG, J., SHI, Z., XU, M. 2010. Distribution of polybrominated diphenyl ethers and decabromodiphenylethane in surface sediments from Fuhe River and Baiyangdian Lake, North China. In: *Journal of Environmental Sciences*, vol. 22, nr. 12, pp. 1833–1839. ISSN 10010742.
110. HU, W., WANG, T., KHIM, J. S., LUO, W., JIAO, W., LU, Y., NAILE, J. E., CHEN, C., ZHANG, X., GIESY, J. P. 2010. HCH and DDT in sediments from marine and adjacent riverine areas of North Bohai Sea, China. In: *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, vol. 59, nr. 1, pp. 71–79. ISSN 00904341.
111. HUNG, H., KATSOYIANNIS, A. A., BRORSTRÖM-LUNDÉN, E., OLAFSDOTTIR, K., AAS, W., BREIVIK, K., BOHLIN-NIZZETTO, P., SIGURDSSON, A., HAKOLA, H., BOSSI, R., SKOV, H., SVERKO, E., BARRESI, E., FELLIN, P., WILSON, S. 2016. Temporal trends of Persistent Organic Pollutants (POPs) in arctic air: 20 years of monitoring under the Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP). In: *Environmental Pollution*, vol. 217, pp. 52–61. ISSN 18736424
112. HUSSAIN, K., HOQUE, R. R., BALACHANDRAN, S., MEDHI, S., IDRIS, M. G., RAHMAN, M., HUSSAIN, F. L. 2018. Monitoring and risk analysis of PAHs in the environment. *Handbook of environmental materials management*, pp. 1-35.
113. IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. 2010. Some non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons and some related exposures. In: *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans / World Health Organization, International Agency for Research on Cancer*, vol. 92, , pp. 1–853. ISSN 10171606.
114. IORDACHE, A. M. 2011. *Studiul unor sisteme complexe cu aplicații biomedicale și ecologice*: rezumatul tezei de doctorat. Cluj-Napoca, 2011. 26 p.
115. INPOPRM Inventarul național al Poluanților Organici Persistenți al Republicii Moldova. 2003. Ministerul Ecologiei, Construcțiilor și Dezvoltării Teritoriului, Chișinău, 2003, 82 p.

116. **IVANOVA, A.** 2016. POPs and their migration into the environment. In: *Life sciences in the dialogue of generations: "Connections between universities, academia and business community"*. The International Conference dedicated to the 70th anniversary of foundation of first research institutes of the ASM and the 55th anniversary of the inauguration of the Academy of Sciences of Moldova, Chisinau, March 25, 2016, p. 172. ISBN 978-9975-933-78-0.
117. **IVANOVA, A.** 2018. Long-term residue of DDT compounds in surface sediments from the Dniester River. In: *Tendințe contemporane ale dezvoltării științei: viziuni ale tinerilor cercetători*. Ediția 7, Vol.1, 15 iunie 2018, Chișinău. Chișinău, Republica Moldova: Tipogr. „Biotehdesign”, 2018, pp. 154-159. ISBN 978-9975-108-45-4.
118. **IVANOVA, A.** 2020. Conținutul unor pesticide organoclorurate în *Abramis brama* L. (Cyprinidae) din fluviul Nistru. În: *Buletinul AȘM. Științele vieții*. Nr. 3(342), pp. 136-142. ISSN 1857-064X.
119. **IVANOVA, A., WIBERG, K., AHRENS, L., ZUBCOV, E., DAHLBERG, A-K.** 2021. Spatial distribution of legacy pesticides in river sediment from the Republic of Moldova. In: *Chemosphere*, vol. 279, 130923. ISSN 0045-6535. Disponibil: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653521013941>
120. **JAFARABADI, A. R., BAKHTIARI, A. R., ALIABADIAN, M., LAETITIA, H., TOOSI, A. S., YAP, C. K.** 2018. First report of bioaccumulation and bioconcentration of aliphatic hydrocarbons (AHs) and persistent organic pollutants (PAHs, PCBs and PCNs) and their effects on alcyonacea and scleractinian corals and their endosymbiotic algae from the Persian Gulf, Iran: Inter and intra-species differences. In: *Science of The Total Environment*, vol. 627, pp. 141-157. ISSN 00489697.
121. **JARMAN, W. M., BALLSCHMITER, K.** 2012. From coal to DDT: the history of the development of the pesticide DDT from synthetic dyes till Silent Spring. In: *Endeavour*, vol. 36, nr. 4, pp. 131-142. ISSN 0160-9327
122. **JENSEN, S., LINDQVIST, D., ASPLUND, L.** 2009. Lipid extraction and determination of halogenated phenols and alkylphenols as their pentafluorobenzoyl derivatives in marine organisms. In: *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 57, nr. 13, pp. 5872–5877. ISSN 00218561.
123. **JIANG, X., MARTENS, D., SCHRAMM, K. W., KETTRUP, A., XU, S. F., WANG, L. S.** 2000. Polychlorinated organic compounds (PCOCs) in waters, suspended solids and sediments of the Yangtze River. In: *Chemosphere*, vol, nr. 41, 6, pp. 901-905. ISSN 00456535.
124. **JIANG, Y., LIN, T., WU, Z., LI, Y., LI, Z., GUO, Z., YAO, X.** 2018. Seasonal atmospheric deposition and air–sea gas exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons over the Yangtze River Estuary, East China Sea: Implications for source–sink processes. In: *Atmospheric Environment*, vol. 178, , pp. 31–40. ISSN 18732844.
125. **JOHANSEN, S., POSTE, A., ALLAN, I., EVENSET, A., CARLSSON, P.** 2021. Terrestrial inputs govern spatial distribution of polychlorinated biphenyls (PCBs) and hexachlorobenzene (HCB) in an Arctic fjord system (Isfjorden, Svalbard). In: *Environmental Pollution*, vol. 281, pp. 116963.
126. **JOSEFSSON, S.** 2011. *Fate and transport of POPs in the aquatic environment: with*

- focus on contaminated sediments*. Doctoral thesis. Umeå, 2011, 73 p. ISBN: 978-91-7459-179-8
Disponibil:<http://umu.diva-portal.org/smash/record.jsf?dswid=-8713&pid=diva2%3A408617&c=2&searchType=SIMPLE&language=en&query=Sarah+Josefsson&af=%5B%5D&aq=%5B%5B%5D%5D&aq2=%5B%5B%5D%5D&aqe=%5B%5D&noOfRows=50&sortOrder=author%20sort%20asc&sortOrder2=title%20sort%20asc&onlyFullText=true&sf=all>
127. JÜRGENS, M. D., CROSSE, J., HAMILTON, P. B., JOHNSON, A. C., JONES, K. C. 2016. The long shadow of our chemical past—high DDT concentrations in fish near a former agrochemicals factory in England. In: *Chemosphere*, vol. 162, pp. 333-344. ISSN 18791298.
 128. JURMINSKAIA, O., BAGRIN, N., ZUBCOV, N., BORODIN N., IVANOVA, A. 2015. Prelevarea suspensiilor și sedimentelor. În: *Ghid de prelevare a probelor hidrochimice și hidrobiologice. Hydrochemical and hydrobiological sampling guidance*. Progr. Operațional Comun România-Ucraina-Republica Moldova 2007-2013, ed.: Toderaș Ion s.a., Chișinău, S. n., pp. 9-11, 40-42. ISBN 978-9975-128-28-5.
 129. KANZARI, F., SYAKTI, A. D., ASIA, L., MALLERET, L., PIRAM, A., MILLE, G., DOUMENQ, P. 2014. Distributions and sources of persistent organic pollutants (aliphatic hydrocarbons, PAHs, PCBs and pesticides) in surface sediments of an industrialized urban river (Huveaune), France. In: *Science of the Total Environment*, vol. 478, pp. 141–151. ISSN 18791026.
 130. KAMESWARAN, S., RAMESH, B., PITCHIKA, G. K., CHANDRA, M. S., SRINIVASULU, M. 2021. Microbial Reductive Dehalogenation and Its Role in Bioremediation. In: *Innovations in Biotechnology for a Sustainable Future*, pp. 205-226. Springer, Cham. ISBN: 978-3-030-80108-3.
 131. KATAGI, T. 2010. Bioconcentration, bioaccumulation, and metabolism of pesticides in aquatic organisms. In: *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, vol. 204, pp. 1–132. ISSN 01795953.
 132. KATAOKA, R., TAKAGI, K. 2013. Biodegradability and biodegradation pathways of endosulfan and endosulfan sulfate. In *Applied Microbiology and Biotechnology*, Springer, vol. 97, nr. 8, pp. 3285–3292. e-ISSN 1432-0614.
 133. KHAN, S., HE, X., KHAN, J. A., KHAN, H. M., BOCCELLI, D. L., DIONYSIOU, D. D. 2017. Kinetics and mechanism of sulfate radical-and hydroxyl radical-induced degradation of highly chlorinated pesticide lindane in UV/peroxymonosulfate system. In: *Chemical engineering journal*, vol. 318, pp. 135-142. ISSN 13858947.
 134. KIM, L., JEON, J. W., SON, J. Y., KIM, C. S., YE, J., KIM, H. J., LEE, C. H., HWANG, S. M., CHOI, S. D. 2020. Nationwide levels and distribution of endosulfan in air, soil, water, and sediment in South Korea. In: *Environmental Pollution*, vol. 265, pp. 115035. ISSN 18736424.
 135. KIZIEWICZ, B. C. 2003. DDT and Its Metabolites in the Tissues of Certain Fish Species from Podlasie Province. In: *Pol. J. Environ. Stud.*, vol. 12, nr. 1, pp. 123–127. eISSN 2083-5906.

136. KUMAR, S. P., PRASANAMEDHA, G. 2021. Biological and chemical impacts on marine biology. In: *Modern Treatment Strategies for Marine Pollution*, pp. 11-27, ISBN 978-0-12-822279-9.
137. KURANCHIE-MENSAH, H., ATIEMO, S. M., PALM, L. M. N. D., BLANKSON-ARTHUR, S., TUTU, A. O., FOSU, P. 2012. Determination of organochlorine pesticide residue in sediment and water from the Densu river basin, Ghana. In: *Chemosphere*, vol. 86, nr. 3, pp. 286–292. ISSN 18791298.
138. KWONG, R. W., PETER, K. N., LAM, P. K., WANG, W. X. 2009. Biokinetics and biotransformation of DDTs in the marine green mussels *Perna viridis*. In: *Aquatic toxicology*, vol. 93, nr. 4, pp. 196-204. ISSN 0166-445X.
139. LABADIE, P., TLILI, K., ALLIOT, F., BOURGES, C., DESPORTES, A., CHEVREUIL, M. 2010. Development of analytical procedures for trace-level determination of polybrominated diphenyl ethers and tetrabromobisphenol A in river water and sediment. In: *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 396, nr. 2, pp. 865–875. ISSN 16182650.
140. LACORTE, S., RALDÚA, D., MARTÍNEZ, E., NAVARRO, A., DIEZ, S., BAYONA, J. M., BARCELÓ, D. 2006. Pilot survey of a broad range of priority pollutants in sediment and fish from the Ebro river basin (NE Spain). In: *Environmental Pollution*, vol. 140, nr. 3, pp. 471–482. ISSN 02697491.
141. LAW, R. J., COVACI, A., HARRAD, S., HERZKE, D., ABDALLAH, M. A. E., FERNIE, K., TOMS, L. M. L., TAKIGAMI, H. 2014. Levels and trends of PBDEs and HBCDs in the global environment: Status at the end of 2012. In *Environment International*, Pergamon, vol. 65, pp. 147–158. ISSN 0160-4120.
142. LEE, H. J., JEONG, H. J., JANG, Y. L., KIM, G. B. 2018. Distribution, accumulation, and potential risk of polybrominated diphenyl ethers in the marine environment receiving effluents from a sewage treatment plant. In: *Marine Pollution Bulletin*, vol. 129, nr. 1, pp. 364–369. ISSN 18793363.
143. LEMMETYINEN, R., RANTAMÄKI, P. 1980. DDT and PCB residues in the arctic tern (*Sterna paradisaea*) nesting in the archipelago of southwestern Finland. In: *Annales Zoologici Fennici*, Finnish Academy of Sciences, Societas Scientiarum Fennica, Societas pro Fauna et Flora Fennica and Societas Biologica Fennica Vanamo. pp. 141-146.
144. LI, F. B., LI, X. M., ZHOU, S. G., ZHUANG, L., CAO, F., HUANG, D. Y., XU, W., LIU, T. X., FENG, C. H. 2010. Enhanced reductive dechlorination of DDT in an anaerobic system of dissimilatory iron-reducing bacteria and iron oxide. In: *Environmental Pollution*, vol. 158, nr. 5, pp. 1733–1740. ISSN 02697491.
145. LI, J., MGONELLA, M. K., BZDUSEK, P. A., CHRISTENSEN, E. R. 2005. PCB congeners and dechlorination in sediments of Upper Sheboygan River, Wisconsin. In: *Journal of Great Lakes Research*, vol. 31, nr. 2, pp. 174-186. ISSN 0380-1330.
146. LI, R., FENG, C., WANG, D., HE, M., HU, L. 2017. Effect of water flux and sediment discharge of the Yangtze River on PAHs sedimentation in the estuary. In: *Environmental Monitoring and Assessment*, Springer, vol. 189, nr. 1, pp. 10. ISSN 0167-6369.

147. LI, Y. L., HE, W., WU, R. L., XING, B., XU, F. L. 2019. A general-applicable model for estimating the binding coefficient of organic pollutants with dissolved organic matter. In: *Science of the total environment*, vol. 670, pp. 226-235. ISSN 00489697.
148. LIBER, Y., MOURIER, B., MARCHAND, P., BICHON, E., PERRODIN, Y., BEDELL, J. P. 2019. Past and recent state of sediment contamination by persistent organic pollutants (POPs) in the Rhône River: Overview of ecotoxicological implications. In: *Science of the Total Environment*, vol. 646, pp. 1037–1046. ISSN 18791026.
149. LIN, C., CHANG, T. C. 2007. Photosensitized reduction of DDT using visible light: the intermediates and pathways of dechlorination. In: *Chemosphere*, vol. 66, nr. 6, pp. 1003-1011. ISSN 00456535.
150. LINDERHOLM, L. 2010. *Assessment of Environmental Pollutants in Humans from Four Continents: Exposure levels in Slovakia, Guinea-Bissau, Nicaragua and Bangladesh*. Doctoral thesis. Stockholm, 2010, 68 p. ISBN: 978-91-7447-136-6. Disponibil: <https://www.diva-portal.org/smash/record.jsf?pid=diva2%3A359517&dswid=-9974>
151. LIU, C. Y., JIANG, X., YANG, X. L., SONG, Y. 2010. Hexachlorobenzene dechlorination as affected by organic fertilizer and urea applications in two rice planted paddy soils in a pot experiment. In: *Science of the Total Environment*, vol. 408, nr. 4, pp. 958–964. ISSN 00489697.
152. LIU, G., ZHENG, M., BA, T., LIU, W., GUO, L. 2009. A preliminary investigation on emission of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans and dioxin-like polychlorinated biphenyls from coke plants in China. In: *Chemosphere*, vol. 75, nr. 5, pp. 692–695. ISSN 00456535.
153. LIU, L., LI, H., WANG, Z., LIU, R., ZHANG, Y., LIN, K. 2015. Insights into spatially and temporally co-occurring polybrominated diphenyl ethers in sediments of the East China Sea. In: *Chemosphere*, vol. 123, pp. 55–63. ISSN 18791298.
154. LIU, Y., ZHENG, G. J., YU, H., MARTIN, M., RICHARDSON, B. J., LAM, M. H. W., LAM, P. K. S. 2005. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in sediments and mussel tissues from Hong Kong marine waters. In: *Marine Pollution Bulletin*, vol. 50, nr. 11, pp. 1173–1184. ISSN 0025326X.
155. LIU, W. X., HE, W., QIN, N., KONG, X. Z., HE, Q. S., OUYANG, H. L., XU, F. L. 2013. The residues, distribution, and partition of organochlorine pesticides in the water, suspended solids, and sediments from a large Chinese lake (Lake Chaohu) during the high water level period. In: *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 20, nr. 4, pp. 2033-2045. ISSN 16147499.
156. LOGANATHAN, B. G., MASUNAGA, S. 2020. PCBs, dioxins, and furans: human exposure and health effects. In: *Handbook of toxicology of chemical warfare agents*, pp. 267-278. Academic Press. ISBN 978-0-12-819090-6.
157. LOHMANN, R., BREIVIK, K., DACHS, J., MUIR, D. 2007. Global fate of POPs: Current and future research directions. In: *Environmental Pollution*, vol. 150, nr. 1, pp. 150–165. ISSN 02697491.

158. LU, Q., JÜRGENS, M. D., JOHNSON, A. C., GRAF, C., SWEETMAN, A., CROSSE, J., WHITEHEAD, P. 2017. Persistent Organic Pollutants in sediment and fish in the River Thames Catchment (UK). In: *Science of the Total Environment*, vol. 576, pp. 78-84.
159. MACDONALD, D. D., INGERSOLL, C. G., BERGER, T. A. 2000. Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems. In: *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, vol. 39, nr. 1, pp. 20–31. ISSN 00904341.
160. MACKAY, D., SHIU, W., MA, K., LEE, S. 2006. *Handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals. Volume I*. CRC press, 2006, 4183 p. ISBN 978-1-4200-4439-3.
161. MAI, P. T. N., VAN THUONG, N., THAM, T. T., HOANG, N. K., ANH, H. Q., TRI, T. M., HUNG, L. S., NHUNG, D. T., NAM, V. D., HUE, N. T. M., HUONG, N. T. A., ANH, D. H., MINH, N. H., MINH, T. B. 2018. Distribution, accumulation profile, and risk assessment of polybrominated diphenyl ethers in sediment from lake and river systems in Hanoi Metropolitan Area, Vietnam. In: *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 25, nr. 8, pp. 7170–7179. ISSN 16147499.
162. MALAKHOVA, L., LOBKO, V., LOGOMINOVA, I., MALAKHOVA, T., MURASHOVA, A. 2021. DDT in Crimea coastal waters and blubber of Black Sea cetaceans. In: *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, vol. 937, nr. 2, pp. 022019.
163. MALIK, A., VERMA, P., SINGH, A. K., SINGH, K. P. 2011. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and bed sediments of the Gomti River, India. In: *Environmental monitoring and assessment*, vol. 172, nr. 1, pp. 529-545. ISSN 15732959.
164. MANOLI, E., SAMARA, C., KONSTANTINO, I., ALBANIS, T. 2000. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the bulk precipitation and surface waters of Northern Greece. In: *Chemosphere*, vol. 41, nr. 12, pp. 1845-1855. ISSN 00456535.
165. MANSOURI, A., CREGUT, M., ABBES, C., DURAND, M. J., LANDOULSI, A., THOUAND, G. 2017. The environmental issues of DDT pollution and bioremediation: a multidisciplinary review. In: *Applied biochemistry and biotechnology*, vol. 181, nr. 1, pp. 309-339. ISSN 2732289.
166. MARTIN, M., LAM, P. K. S., RICHARDSON, B. J. 2004. An Asian quandary: Where have all of the PBDEs gone? In: *Marine Pollution Bulletin*, vol. 49, nr. 5–6, pp. 375–382. ISSN 0025326X.
167. MATSUMOTO, E., KAWANAKA, Y., YUN, S. J., OYAIZU, H. 2009. Bioremediation of the organochlorine pesticides, dieldrin and endrin, and their occurrence in the environment. In: *Applied Microbiology and Biotechnology*, Springer, vol. 84, nr. 2, pp. 205–216. ISSN 0175-7598
168. MATTURRO, B., UBALDI, C., GRENNI, P., CARACCILO, A. B., ROSSETTI, S. 2016. Polychlorinated biphenyl (PCB) anaerobic degradation in marine sediments: microcosm study and role of autochthonous microbial communities. In: *Environmental*

Science and Pollution Research, vol. 23, nr. 13, pp. 12613-12623. eISSN 1614-7499.

169. MCNAIR, H. M., MILLER, L. M., SNOW, N. H. 2019. *Basic gas chromatography*. 3rd edition, Wiley, 288 p. ISBN: 978-1-119-45075-7.
170. MEIJER, S. N., HALSALL, C. J., HARNER, T., PETERS, A. J., OCKENDEN, W. A., JOHNSTON, A. E., JONES, K. C. 2001. Organochlorine pesticide residues in archived UK soil. In: *Environmental Science and Technology*, vol. 35, nr. 10, pp. 1989–1995. ISSN 0013936X.
171. MILYUKIN, M. V., GONCHARUK, V. V. 2019. Chemical monitoring of organic ecotoxicants in aqueous systems. In: *Journal of Water Chemistry and Technology*, vol. 41, nr. 5, pp. 307-312. ISSN 1934-936X.
172. MENDES, R. A., LIMA, M. O., DE DEUS, R. J., MEDEIROS, A. C., FAIAL, K. C., JESUS, I. M., SANTOS, L. S. 2019. Assessment of DDT and mercury levels in fish and sediments in the Iriri River, Brazil: Distribution and ecological risk. In: *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, vol. 54, nr. 12, pp. 915-924. eISSN 1532-4117.
173. MOISEY, J., FISK, A. T., HOBSON, K. A., NORSTROM, R. J. 2001. Hexachlorocyclohexane (HCH) isomers and chiral signatures of α -HCH in the Arctic marine food web of the Northwater Polynya. In: *Environmental science & technology*, vol. 35, nr. 10, pp. 1920-1927. ISSN 0013936X.
174. MOON, H. B., KANNAN, K., LEE, S. J., CHOI, M. 2007. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in sediment and bivalves from Korean coastal waters. In: *Chemosphere*, vol. 66, nr. 2, pp. 243–251. ISSN 00456535.
175. MORA de, S., VILLENEUVE, J. P., SHEIKHOLESAMI, M. R., CATTINI, C., TOLOSA, I. 2004. Organochlorinated compounds in Caspian Sea sediments. In: *Marine Pollution Bulletin*, vol. 48, nr. 1–2, pp. 30–43. ISSN 0025326X.
176. MUIR, D., SVERKO, E. 2006. Analytical methods for PCBs and organochlorine pesticides in environmental monitoring and surveillance: a critical appraisal. In: *Analytical and bioanalytical chemistry*, vol. 386, nr. 4, pp. 769-789. ISSN 16182650.
177. MURÍNOVÁ, S., DERCOVÁ, K., DUDÁŠOVÁ, H. 2014. Degradation of polychlorinated biphenyls (PCBs) by four bacterial isolates obtained from the PCB-contaminated soil and PCB-contaminated sediment. In: *International Biodeterioration & Biodegradation*, vol. 91, pp. 52-59. ISSN 9648305
178. NASTASIUC, L., BOGDEVICI, O., OVERCENCO, A., CULIGHIN, E., SIDORENKO, A., VASEASHTA, A. 2016. Monitoring water contaminants: a case study for the Republic of Moldova. In: *Pol. J. Environ. Stud.*, vol. 25, nr. 1, pp. 221-230. ISSN 12301485.
179. NEAMTU, M., CIUMASU, I. M., COSTICA, N., COSTICA, M., BOBU, M., NICOARA, M. N., CATRINESCU, C., VAN SLOOTEN, K. B., DE ALENCASTRO, L. F. 2009. Chemical, biological, and ecotoxicological assessment of pesticides and persistent organic pollutants in the Bahlui River, Romania. In: *Environmental Science and Pollution Research International*, vol. 16, nr. 1, ISSN 16147499.

180. NECULISEANU, Z., ZUBCOV, E., UNGUREANU, L., NEGRU, M. 2015. *Monitorizarea macronevertebratelor acvatice*. Ch.: Ed. "Continental Grup", 2015. 132 p. ISBN 9975-9843-7-1.
181. NGUYEN, H. L., LEERMAKERS, M., OSÁN, J., TÖRÖK, S., BAEYENS, W. 2005. Heavy metals in Lake Balaton: Water column, suspended matter, sediment and biota. In: *Science of the Total Environment*, vol. 340, nr. 1–3, pp. 213–230. ISSN 00489697.
182. NIPSC National Implementation Plan for the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. 2004. Ministry of Ecology and Natural Resources. Chişinău, Î.E.P. Ştiinţa, 2004, 80 p. ISBN 9975-67-446-1.
183. NIZZETTO, L., MACLEOD, M., BORGÅ, K., CABRERIZO, A., DACHS, J., GUARDO, A. D., JONES, K. C. 2010. Past, present, and future controls on levels of persistent organic pollutants in the global environment. In: *Environmental Science & Technology*, vol. 44, nr. 17, pp. 6526–6531. ISSN 1520-5851.
184. NOLLET, L., RATHORE, H. S. 2019. *Pesticides Evaluation of Environmental Pollution*. Copyright Year 2012, Published December 10, 2019 by CRC Press 659 p. ISBN 9780367865191.
185. NZILA, A. 2013. Update on the cometabolism of organic pollutants by bacteria. In: *Environmental Pollution*, vol. 178, pp. 474-482. ISSN 02697491.
186. OGBEIDE, O., TONGO, I., EZEMONYE, L. 2015. Risk assessment of agricultural pesticides in water, sediment, and fish from Owan River, Edo State, Nigeria. In: *Environmental Monitoring and Assessment*, vol. 187, nr. 10, pp. 1–16. ISSN 15732959.
187. OK, G., SHIRAPOVA, G., MATAFONOVA, G., BATOEV, V., LEE, S. HYUNG 2013. Characteristics of PAHs, PCDD/Fs, PCBs and PBDEs in the Sediment of Lake Baikal, Russia. In: *Polycyclic Aromatic Compounds*, vol. 33, nr. 2, pp. 173–192. ISSN 10406638.
188. OLSSON, A., VALTERS, K., BUREAU, S. 2000. Concentrations of organochlorine substances in relation to fish size and trophic position: A study on perch (*Perca fluviatilis* L.). In: *Environmental Science and Technology*, vol. 34, nr. 23, pp. 4878–4886. ISSN 0013936X.
189. PALM, A., COUSINS, I. T., MACKAY, D., TYSKLIND, M., METCALFE, C., ALAEE, M. 2002. Assessing the environmental fate of chemicals of emerging concern: A case study of the polybrominated diphenyl ethers. In: *Environmental Pollution*, vol. 117, nr. 2, pp. 195–213. ISSN 02697491.
190. PENTYALA, S. N., REBECCHI, M., MISHRA, S., RAHMAN, A., STEFAN, R., REBECCHI, J., RAO, P., KODAVANTI, S. 2011. Polychlorinated Biphenyls: In situ Bioremediation from the Environment. In: *Environmental Pollution, Ecology and Human Health*, pp. 249-262. ISBN 978-81-8487-112-8
191. POOLE, C. F. 2003. *The essence of chromatography*. Elsevier, p. 925, ISBN 0444 50 1998 3.
192. POZO, K., URRUTIA, R., MARIOTTINI, M., RUDOLPH, A., BANGUERA, J., POZO, K., PARRA, O., FOCARDI, S. 2014. Levels of Persistent Organic Pollutants (POPs)

- in sediments from Lenga estuary, central Chile. In: *Marine Pollution Bulletin*, vol. 79, nr. 1–2, pp. 338–341. ISSN 0025326X.
193. *Priority Pollutant List. 2014.* United States Environmental Protection Agency. [citat: martie 2019]. Disponibil: <https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-09/documents/priority-pollutant-list-epa.pdf>
 194. QIU, X., ZHU, T., YAO, B., HU, J., HU, S. 2005. Contribution of dicofol to the current DDT pollution in China. In: *Environmental Science & Technology*, vol. 39, nr. 12, pp. 4385-4390. ISSN 0013936X.
 195. QUESADA, S., TENA, A., GUILLÉN, D., GINEBREDÁ, A., VERICAT, D., MARTÍNEZ, E., NAVARRO-ORTEGA, A., BATALLA, R. J., BARCELÓ, D. 2014. Dynamics of suspended sediment borne persistent organic pollutants in a large regulated Mediterranean river (Ebro, NE Spain). In: *Science of the Total Environment*, vol. 473–474, pp. 381–390. ISSN 18791026.
 196. RAVINDRA, K., SOKHI, R., VAN GRIEKEN, R. 2008. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: source attribution, emission factors and regulation. In: *Atmospheric environment*, vol. 42, nr. 13, pp. 2895-2921. ISSN 1352-2310
 197. RAWN, D. F., MUIR, D. C., SAVOIE, D. A., ROSENBERG, G. B., LOCKHART, W. L., WILKINSON, P. 2000. Historical deposition of PCBs and organochlorine pesticides to Lake Winnipeg (Canada). In: *Journal of Great Lakes Research*, vol. 26, nr. 1, pp. 3-17. ISSN 0380-1330.
 198. RAYNE, S., IKONOMOU, M. G., WHALE, M. D. 2003. Anaerobic microbial and photochemical degradation of 4, 4'-dibromodiphenyl ether. In: *Water Research*, vol. 37, nr. 3, pp. 551-560. ISSN 0043-1354.
 199. RICHMAN, L. A., KOLIC, T., MACPHERSON, K., FAYEZ, L., REINER, E. 2013. Polybrominated diphenyl ethers in sediment and caged mussels (*Elliptio complanata*) deployed in the Niagara River. In: *Chemosphere*, vol. 92, nr. 7, pp. 778–786. ISSN 18791298.
 200. RIGÉT, F., BIGNERT, A., BRAUNE, B., STOW, J., WILSON, S. 2010. Temporal trends of legacy POPs in Arctic biota, an update. In: *Science of the Total Environment*, vol. 408, nr. 15, pp. 2874–2884. ISSN 00489697.
 201. ROMANESCU, G., PASCAL, M., MIHU PINTILIE, A., STOLERIU, C. C., SANDU, I., MOISII, M. 2017. Water Quality Analysis in Wetlands Freshwater: Common Floodplain of Jijia-Prut Rivers. In: *Revista de chimie*, vol. 68, no. 3, pp. 553-561. <https://doi.org/10.37358/RC.17.3.5500>
 202. ROTHERMICH, M. M., HAYES, L. A., LOVLEY, D. R. 2002. Anaerobic, sulfate-dependent degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in petroleum-contaminated harbor sediment. In: *Environmental science & technology*, vol. 36, nr. 22, pp. 4811-4817. ISSN 09441344.
 203. RUSU, V., POSTOLACHI, L., POVAR, I., ALDER, A., LUPASCU, T. 2012. Dynamics of phosphorus forms in the bottom sediments and their interstitial water for the

- Prut River (Moldova). In: *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 19, nr. 8, pp. 3126–3131. ISSN 09441344.
204. SAPOZHNIKOVA, Y., ZUBCOV, E., ZUBCOV, N., SCHLENK, D. 2005a. Occurrence of pesticides, polychlorinated biphenyls (PCBs), and heavy metals in sediments from the Dniester River, Moldova. In: *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, vol. 49, nr. 4, pp. 439–448. ISSN 00904341.
 205. SAPOZHNIKOVA, Y., ZUBCOV, N., HUNGERFORD, S., ROY, L. A., BOICENCO, N., ZUBCOV, E., SCHLENK, D. 2005b. Evaluation of pesticides and metals in fish of the Dniester River, Moldova. In: *Chemosphere*, vol. 60, nr. 2, pp. 196–205. ISSN 00456535.
 206. SAZAKLI, E., SIAVALAS, G., FIDAKI, A., CHRISTANIS, K., KARAPANAGIOTI, H. K., LEOTSINIDIS, M. 2016. Concentrations of persistent organic pollutants and organic matter characteristics as river sediment quality indices. In: *Toxicological and Environmental Chemistry*, vol. 98, nr. 7, pp. 787–799. ISSN 10290486.
 207. SCHWARZENBACH, R. P., GSCHWEND, P. M., IMBODEN, D. M. 2016. *Environmental organic chemistry*. John Wiley & Sons, pp.1024 ISBN 978-1-118-76723-8.
 208. SCHECTER, A., PÄPKE, O., TUNG, K. C., STASKAL, D., BIRNBAUM, L. 2004. Polybrominated diphenyl ethers contamination of United States food. In: *Environmental Science and Technology*, vol. 38, nr. 20, pp. 5306–5311. ISSN 0013936X.
 209. SCHUBERT, S., KEDDIG, N., GERWINSKI, W., NEUKIRCHEN, J., KAMMANN, U., HAARICH, M., THEOBALD, N. 2016. Persistent organic pollutants in Baltic herring (*Clupea harengus*)—an aspect of gender. In: *Environmental monitoring and assessment*, vol. 188, nr. 6, pp. 368. ISSN 01676369.
 210. SHUNTHIRASINGHAM, C., GAWOR, A., HUNG, H., BRICE, K. A., SU, K., ALEXANDROU, N., DRYFHOUT-CLARK, H., BACKUS, S., SVERKO, E., SHIN, C., PARK, R., NORONHA, R. 2016. Atmospheric concentrations and loadings of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in the Canadian Great Lakes Basin (GLB): Spatial and temporal analysis (1992–2012). In: *Environmental Pollution*, vol. 217, pp. 124–133. ISSN 18736424.
 211. SINKKONEN, S., PAASIVIRTA, J. 2000. Degradation half-life times of PCDDs, PCDFs and PCBs for environmental fate modeling. In: *Chemosphere*, vol. 40, nr. 9–11, pp. 943–949. ISSN 00456535.
 212. SM EN ISO 5667-6:2017. Calitatea apei. Prelevare. Partea 6: Ghid pentru prelevările efectuate în râuri și alte cursuri de apă.
 213. SM SR EN ISO 6468:2007. Calitatea apei. Determinarea unor insecticide organoclorurate, bifenili polichlorurati si clorobenzeni.
 214. SMIDT, H., DE VOS, W. M. 2004. Anaerobic microbial dehalogenation. In: *Annual Review of Microbiology*, vol. 58, pp. 43-73. ISSN: 0066-4227.
 215. SOLIMAN, Y. S., ALANSARI, E. M. A., SERICANO, J. L., WADE, T. L. 2019. Spatio-temporal distribution and sources identifications of polycyclic aromatic hydrocarbons and their alkyl homolog in surface sediments in the central Arabian Gulf. In: *Science of the*

Total Environment, vol. 658, pp. 787–797. ISSN 18791026.

216. SONG, M., LUO, C., LI, F., JIANG, L., WANG, Y., ZHANG, D., ZHANG, G. 2015. Anaerobic degradation of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) and Polychlorinated Biphenyls Ethers (PBDEs), and microbial community dynamics of electronic waste-contaminated soil. In: *Science of the Total Environment*, vol. 502, pp. 426-433. ISSN 0048-9697.
217. SRIVASTAVA, V., SRIVASTAVA, T., KUMAR, M. S. 2019. Fate of the persistent organic pollutant (POP) Hexachlorocyclohexane (HCH) and remediation challenges. In: *International Biodeterioration & Biodegradation*, vol. 140, pp. 43-56. ISSN 9648305.
218. SS ISO 10694 1996. Swedish Standard. Soil quality - Determination of organic and totalcarbon after dry combustion (elementary analysis). 8 p.
219. STANCHEVA, M., GEORGIEVA, S., MAKEDONSKI, L. 2013. Persistent organic pollutants - PCBs and DDTs in fish from Danube River and from Black Sea, Bulgaria. In: *CBU International Conference Proceedings*, vol. 1, pp. 354–361. ISSN 1805-997X.
220. *Stockholm Convention 2001. (a). Listing of POPs in the Stockholm Convention.* [citat: 4.06.20]. Disponibil: <http://chm.pops.int/TheConvention/ThePOPs/AllPOPs/tabid/2509/Default.aspx>
221. *Stockholm Convention 2001. (b). Status of ratifications of the Stockholm Convention.* Secretariat of the Stockholm Convention Clearing House. [citat: 4.06.20]. Disponibil: <http://chm.pops.int/Countries/StatusofRatifications/PartiesandSignatoires/tabid/4500/Default.aspx>
222. *Stockholm Convention 2001. (c). Text of the Convention.* [citat: 4.06.20] Disponibil: <http://chm.pops.int/TheConvention/Overview/TextoftheConvention/tabid/2232/Default.aspx>
223. SU, X., LI, S., CAI, J., XIAO, Y., TAO, L., HASHMI, M. Z., SUN, F. 2019. Aerobic degradation of 3, 3', 4, 4'-tetrachlorobiphenyl by a resuscitated strain *Castellaniella* sp. SPC4: kinetics model and pathway for biodegradation. In: *Science of the Total Environment*, vol. 688, pp. 917-925. ISSN 00489697.
224. SU, X., ZHANG, Q., HU, J., HASHMI, M. Z., DING, L., SHEN, C. 2015. Enhanced degradation of biphenyl from PCB-contaminated sediments: the impact of extracellular organic matter from *Micrococcus luteus*. In: *Applied microbiology and biotechnology*, vol. 99, nr. 4, pp. 1989-2000. ISSN 0175-7598.
225. SUDARYANTO, A., ISOBE, T., TAKAHASHI, S., TANABE, S. 2011. Assessment of persistent organic pollutants in sediments from Lower Mekong River Basin. In: *Chemosphere*, vol. 82, nr. 5, pp. 679–686. ISSN 00456535.
226. SUN, Y. X., ZHANG, Z. W., XU, X. R., HU, Y. X., LUO, X. J., CAI, M. G., MAI, B. X. 2015. Bioaccumulation and biomagnification of halogenated organic pollutants in mangrove biota from the Pearl River Estuary, South China. In: *Marine pollution bulletin*, vol. 99, nr. 1-2, pp. 150-156. ISSN 0025326X.
227. SYTNIK, Y., MARDAREVYCH, M., BERSAN, T. 2015. Organochlorine pesticides in fish of the Kiliya Delta of the Danube (2003–2005). In: *Ribogospodars'ka Nauka Ukraini*,

vol. 2015, nr. 3, pp. 46–54. ISSN 20751508.

228. TANABE, S., MADHUSREE, B., ÖZTÜRK, A. A., TATSUKAWA, R., MIYAZAKI, N., ÖZDAMAR, E., ARAL, O., SAMSUN, O., ÖZTÜRK, B. 1997. Persistent organochlorine residues in harbour porpoise (*Phocoena phocoena*) from the Black Sea. In: *Marine Pollution Bulletin*, vol. 34, nr. 5, pp. 338–347. ISSN 0025326X.
229. The Aarhus Protocol on Persistent Organic Pollutants (POPs). 1998. Environmental Policy – UNECE, 49 p. [citat: 22.03.20]. Disponibil: https://unece.org/sites/default/files/2021-10/1998.POPs_e.pdf
230. TANSEL, B., FUENTES, C., SANCHEZ, M., PREDOI, K., ACEVEDO, M. 2011. Persistence profile of polyaromatic hydrocarbons in shallow and deep Gulf waters and sediments: effect of water temperature and sediment–water partitioning characteristics. In: *Marine pollution bulletin*, vol. 62, nr. 12, pp. 2659-2665. ISSN 0025-326X.
231. TCACIUC, A. P., BORRELLI, R., ZANINETTA, L. M., GSCHWEND, P. M. 2018. Passive sampling of DDT, DDE and DDD in sediments: accounting for degradation processes with reaction–diffusion modeling. *Environmental Science: Processes & Impacts*, vol. 20, nr. 1, pp. 220-231. eISSN 2050-7895.
232. Tehnici analitice de înaltă performanță pentru monitorizarea substanțelor toxice din mediu. Ghid metodologic = High-performance analytical techniques for the monitoring of toxicants in environment. Methodological guide. 2021. Ed. Ene Antoaneta. Casa Cărții de Știință, Cluj-Napoca, 178 p., ISBN 978-606-17-1848-1.
233. THOMAS, M., LAZARTIGUES, A., BANAS, D., BRUN-BELLUT, J., FEIDT, C. 2012. Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in sediments and fish from freshwater cultured fish ponds in different agricultural contexts in north-eastern France. In: *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 77, pp. 35–44. ISSN 01476513.
234. TITTELMIER, S. A., HALLDORSON, T., STERN, G. A., TOMY, G. T. 2002. Vapor pressures, aqueous solubilities, and Henry’s law constants of some brominated flame retardants. In: *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol. 21, nr. 9, pp. 1804–1810. ISSN 07307268.
235. TOBISZEWSKI, M., NAMIEŚNIK, J. 2012. PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. In: *Environmental pollution*, vol. 162, pp. 110-119. ISSN 02697491.
236. Transboundary monitoring of the Dniester River Assessment and evaluation. 2010. Ed. Paul Buijs, 68 p. Disponibil: <https://zoinet.org/product/technical-paper-transboundary-monitoring-of-the-dniester-river-assessment/>
237. TRAVEN, L., ŽAJA, R., LONČAR, J., SMITAL, T., MIĆOVIĆ, V. 2008. CYP1A induction potential and the concentration of priority pollutants in marine sediment samples - In vitro evaluation using the PLHC-1 fish hepatoma cell line. In: *Toxicology in Vitro*, vol. 22, nr. 6, pp. 1648–1656. ISSN 08872333.
238. TSYGANKOV, V. Y. 2019. Organochlorine pesticides in marine ecosystems of the Far Eastern Seas of Russia (2000–2017). In: *Water research*, vol. 161, pp. 43-53. ISSN 0043

1354.

239. TSYMBALYUK, K. K., DEN'GA, Y. M., BERLINSKY, N. A., ANTONOVICH, V. P. 2011. Determination of 16 priority polycyclic aromatic hydrocarbons in bottom sediments of the Danube estuarine coast by GC/MS. In: *GeoEcoMarina*, vol. 17, pp. 67–72. ISSN: 1224-6808.
240. TURUSOV, V., RAKITSKY, V., TOMATIS, L. 2002. DDT Ubiquity persistence and risks. In *Environmental Health Perspectives*, vol. 110, nr. 2, pp. 125–128. ISSN: 0091-6765.
241. ȚIGĂNUȘ, D., COATU, V., LAZĂR, L., OROS, A., SPÎNU, A. D. 2013. Identification of the Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sediments from the Romanian Black Sea Sector. In: *Revista Cercetări Marine - Revue Recherches Marines - Marine Research Journal*, vol. 43, nr. 1, pp. 187–196. ISSN 0250-3069
242. *UNEP Guidelines for the Identification of PCBs and Materials Containing PCBs. First Issue. 1999.* UNEP Chemicals, Geneva, 40 p. [citat: 1.07.2020]. Disponibil: <https://stg-wedocs.unep.org/bitstream/handle/20.500.11822/8221/-Guidelines%20for%20the%20Identification%20of%20PCBs%20and%20Materials%20Containing%20PCBs-19991778.pdf?sequence=2>
243. ÜNLÜ, S., ALPAR, B. 2018. Ecological Risk Assessment of HCH and DDT Residues in a Sediment Core from the Küçükçekmece Lagoon, Turkey. In: *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, vol. 101, nr. 3, pp. 358–364. ISSN 14320800.
244. VAN AEL, E., COVACI, A., BLUST, R., BERVOETS, L. 2012. Persistent organic pollutants in the Scheldt estuary: Environmental distribution and bioaccumulation. In: *Environment International*, vol. 48, pp. 17–27. ISSN 18736750.
245. VAN DEN BERG, M., BIRNBAUM, L. S., DENISON, M., DE VITO, M., FARLAND, W., FEELEY, M., PETERSON, R. E. 2006. The 2005 World Health Organization reevaluation of human and mammalian toxic equivalency factors for dioxins and dioxin-like compounds. In: *Toxicological sciences*, vol. 93, nr. 2, pp. 223-241. eISSN 1094-2025.
246. VAN DEN BERG, H., MANUWEERA, G., KONRADSEN, F. 2017. Global trends in the production and use of DDT for control of malaria and other vector-borne diseases. In: *Malaria journal*, vol. 16, nr. 1, pp. 1-8. eISSN 1475-2875.
247. VERHAERT, V., COVACI, A., BOUILLON, S., ABRANTES, K., MUSIBONO, D., BERVOETS, L., VERHEYEN, E., BLUST, R. 2013. Baseline levels and trophic transfer of persistent organic pollutants in sediments and biota from the Congo River Basin (DR Congo). In: *Environment International*, vol. 59, pp. 290–302. ISSN 18736750.
248. VIJGEN, J., DE BORST, B., WEBER, R., STOBIECKI, T., FORSTER, M. 2019. HCH and lindane contaminated sites: European and global need for a permanent solution for a long-time neglected issue. In: *Environmental Pollution*, vol. 248, pp. 696–705. ISSN 18736424.

249. VOSNIAKOS, F., PASCU, L. F., PETRE, J., CRUCERU, L., VASILE, G., IANCU, V., DINU, C. 2012. The temporal and spatial monitoring of water and sediment physical-chemical quality from Saint George Branch in the period February 2009-February 2011. In: *Fresenius Environmental Bulletin*, vol. 21, nr. 2, pp. 233-245. ISSN: 10184619.
250. WANG, J., JIA, X., GAO, S., ZENG, X., LI, H., ZHOU, Z., SHENG, G., YU, Z. 2016. Levels and distributions of polybrominated diphenyl ethers, hexabromocyclododecane, and tetrabromobisphenol A in sediments from Taihu Lake, China. In: *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 23, nr. 11, pp. 10361–10370. ISSN 16147499.
251. WANG, P., SHANG, H., LI, H., WANG, Y., LI, Y., ZHANG, H., ZHANG, Q., LIANG, Y., JIANG, G. 2016. PBDEs, PCBs and PCDD/Fs in the sediments from seven major river basins in China: Occurrence, congener profile and spatial tendency. In: *Chemosphere*, vol. 144, , pp. 13–20. ISSN 18791298.
252. *WFD Water Frame Directive* 2013. Directive 2013/39/Eu of the European Parliament and of the Council. Official Journal of the European Union, 17 p.
253. WEIJS, L., DAS, K., NEELS, H., BLUST, R., COVACI, A. 2010. Occurrence of anthropogenic and naturally-produced organohalogenated compounds in tissues of Black Sea harbour porpoises. In: *Marine Pollution Bulletin*, vol. 60, nr. 5, pp. 725–731. ISSN 0025326X.
254. WESTON, D. P., YOU, J., LYDY, M. J. 2004. Distribution and toxicity of sediment-associated pesticides in agriculture-dominated water bodies of California's Central Valley. In: *Environmental Science and Technology*, vol. 38, nr. 10, pp. 2752–2759. ISSN 0013936X.
255. WHO 1984. *Endosulfan. International Programme on Chemical Safety (IPCS). Environmental health criteria 40*. World Health Organization. [citat: 13.04.20]. Disponibil: <https://incchem.org/documents/ehc/ehc/ehc40.htm>
256. WHO 1997. *Hexachlorobenzene. International Programme on Chemical Safety (IPCS). Environmental health criteria 195*. United Nations Environment Programme. International Labour Organisation. World Health Organization. [citat: 20.11.20]. Disponibil: <https://incchem.org/documents/ehc/ehc/ehc195.htm>
257. WHO 2011. *Global insecticide use for vector-borne disease control: a 10 -year assessment (2000-2009)*. 5th ed. 44 p. eISBN 978 92 4 150215 3 Disponibil: http://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/44670/9789241502153_eng.pdf?sequence=1
258. WHO 2011. *DDT in indoor residual spraying: human health aspects. Environmental health criteria 241*. United Nations Environment Programme. World Health Organization, p. 311. [citat: 5.07.21]. Disponibil: <https://incchem.org/documents/ehc/ehc/ehc241.pdf>
259. WIBERG, K. 2002. *Enantiospecific Analysis and Environmental Behavior of Chiral Persistent Organic Pollutants (POPs)*. Doctoral thesis. Umeå, 2002, 90 p. ISBN: 91-7305-162-4. Disponibil: <https://www.diva-portal.org/smash/record.jsf?pid=diva2%3A144968&dswid=434>
260. WIT DE, C. A. 2002. An overview of brominated flame retardants in the

- environment. In: *Chemosphere*, vol. 46, nr. 5, pp. 583–624. ISSN 00456535.
261. WU, Y., WANG, X., YA, M., LI, Y., HONG, H. 2019. Seasonal variation and spatial transport of polycyclic aromatic hydrocarbons in water of the subtropical Jiulong River watershed and estuary, Southeast China. In: *Chemosphere*, vol. 234, , pp. 215–223. ISSN 18791298.
262. YADAV, I. C., DEVI, N. L., LI, J., ZHANG, G. 2019. Examining the role of total organic carbon and black carbon in the fate of legacy persistent organic pollutants (POPs) in indoor dust from Nepal: Implication on human health. In: *Ecotoxicology and environmental safety*, vol. 175, pp. 225-235. ISSN: 0147-6513.
263. YANG, R. Q., LV, A. H., SHI, J. B., JIANG, G. BIN 2005. The levels and distribution of organochlorine pesticides (OCPs) in sediments from the Haihe River, China. In: *Chemosphere*, vol. 61, nr. 3, pp. 347–354. ISSN 00456535.
264. YUAN, Z., LIU, G., LAM, M. H. W., LIU, H., DA, C. 2016. Occurrence and levels of polybrominated diphenyl ethers in surface sediments from the Yellow River Estuary, China. In: *Environmental Pollution*, vol. 212, pp. 147–154. ISSN 18736424.
265. YUNKER, M. B., MACDONALD, R. W., VINGARZAN, R., MITCHELL, R. H., GOYETTE, D., SYLVESTRE, S. 2002. PAHs in the Fraser River basin: A critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. In: *Organic Geochemistry*, vol. 33, nr. 4, pp. 489–515. ISSN 01466380.
266. ZACHARIA, J. T. 2019. Degradation pathways of persistent organic pollutants (POPs) in the environment. In: *Persistent Organic Pollutants*, IntechOpen, pp. 17-30. ISBN 978-1-83962-120-8.
267. ZAMORA, U. 2014. Hexachlorobenzene. Editor(s): Philip Wexler, In: *Encyclopedia of Toxicology*, (Third Edition), Academic Press, pp. 869-871. ISBN 9780123864550.
268. ZELNÍČKOVÁ, L., SVOBODOVÁ, Z., MARŠÁLEK, P., DOBŠÍKOVÁ, R. 2015. Persistent organic pollutants in muscle of fish collected from the Nové Mlýny reservoir in Southern Moravia, Czech Republic. In: *Environmental monitoring and assessment*, vol. 187, nr. 7, pp. 1-7. ISSN 15732959.
269. ZHANG, C., BENNETT, G. N. 2005. Biodegradation of xenobiotics by anaerobic bacteria. In: *Applied Microbiology and Biotechnology*, vol. 67, nr. 5, pp. 600-618. ISSN 0175-7598.
270. ZHAO, L., HOU, H., ZHOU, Y. Y., XUE, N. D., LI, H. Y., LI, F. S. 2010. Distribution and ecological risk of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in surficial sediments from Haihe River and Haihe Estuary Area, China. In: *Chemosphere*, vol. 78, nr. 10, pp. 1285–1293. ISSN 00456535.
271. ZHOU, S., YANG, H., ZHANG, A., LI, Y. F., LIU, W. 2014. Distribution of organochlorine pesticides in sediments from Yangtze River Estuary and the adjacent East China Sea: Implication of transport, sources and trends. In: *Chemosphere*, vol. 114, pp. 26–34. ISSN 18791298.
272. ZHOU, S., PAN, Y., ZHANG, L., XUE, B., ZHANG, A., JIN, M. 2018.

- Biomagnification and enantiomeric profiles of organochlorine pesticides in food web components from Zhoushan Fishing Ground, China. In: *Marine pollution bulletin*, vol. 131, pp. 602-610. ISSN 0025326X.
273. ZUBCOV, E. 2012. Starea actuală a fluviului Nistru. In: *Revista de Știință, Inovare, Cultură și Artă „Akademos”*, vol. 4, nr. 27, pp. 99-102. ISSN 1857-0461.
274. ZUBCOV, E.; TODERAȘ, I.; ZUBCOV, N.; BILEȚCHI. 2016. Cap. IV Repartizarea, migrația și rolul microelementelor în apele de suprafață. In: *Microelementele în componentele biosferei și aplicarea lor în agricultură și medicină*. Monografie colectivă. Coordonator Simion Toma. Ed. Pontos, p.78-107. ISBN 978-9975-51-724-9.
275. БРОДСКИЙ, Е. С., ШЕЛЕПЧИКОВ, А. А., ФЕШИН, Д. Б., АГАПКИНА, Г. И., АРТЮХОВА, М. В. 2016. Содержание и распределение дихлордифенилтрихлорэтана (ДДТ) в почвах Москвы. В: *Вестник Московского университета*. Серия 17. Почвоведение, нр.1.
276. ГОРБАТЕНЬКИЙ, Г. Г. 1990. Качество воды по химическим и санитарно-бактериологическим показателям. В: *Экосистема нижнего Днестра в условиях усиленного антропогенного воздействия*, с. 67-74, Кишинев, Штиинца. ISBN 5-376-00704-9.
277. ГОРБАТЕНЬКИЙ, Г. Г., Бызгу, С. Е. 1990. Гидрологическая характеристика Днестра. В: *Экосистема нижнего Днестра в условиях усиленного антропогенного воздействия*, с. 67-74, Кишинев, Штиинца. ISBN 5-376-00704-9.
278. ЗУБКОВ, Е., БАГРИН, Н., АНДРЕЕВ, Н., БИЛЕЦКИ, Л., ЗУБКОВ, Н. 2019. Многолетняя динамика минерализации и главных ионов в воде Днестра. In: *Rydropower impact on river ecosystem functioning. Proceedings of the International Conference Tiraspol, Moldova, October 8-9, 2019*, pp. 130–134. ISBN 978-9975-56-690-2.
279. ЗУБКОВ, Е. 2007. Влияние гидростроительства на экологическое состояние реки Днестр. In: *Revista de Știință, Inovare, Cultură și Artă „Akademos”*, vol. 2–3, nr. 7, pp. 53–57. ISSN 1857-0461
280. КЛЮЕВ, Н. А., БРОДСКИЙ, Е. С. 2000. Определение полихлорированных бифенилов в окружающей среде и биоте. Полихлорированные бифенилы. Супертоксиканты XXI века.–2000.–Информ. Вып. 5, с. 31-63.
281. МАЙСТРЕНКО, В. Н., ХАМИТОВ, Р. З., БУДНИКОВ, Г. К. 1996. *Эколого-аналитический мониторинг супертоксикантов*. Москва. Химия, 319 стр. ISBN 5-7245-1100-2.
282. МЕЛЬНИКОВ, Н. Н., НОВОЖИЛОВ, К. В., БЕЛАН, С. Р., ПЫЛОВА, Т. Н. 1985. *Справочник по пестицидам*. Москва. Химия, 352 стр. УДК 632.95 (031).
283. МЕЛЬНИКОВ, Н. Н. 1987. *Пестициды. Химия, технология и применение*. Москва. Химия, 712 стр. УДК 632.95
284. ПАВЛОВ, Д. Ф., БАКИН, А. Н. 2004. Хлорорганические пестициды во внутренних водоемах России: обзор литературы и собственные данные. В: *Актуальные Проблемы Водной Токсикологии*, стр. 150-176. ISBN 5-88697-110-6.

Доступен: <https://www.ibiw.ru/scan/upload/112393.pdf>

285. Региональный норматив. Нормы и критерии оценки загрязненности в водных объектах Санкт-Петербурга, 1996. 19 с.
286. СИНЕЛЬНИКОВА, А., ДАВЫДОВА, И. Ф. 1990. Сток пестицидов. В: *Экосистема нижнего Днестра в условиях усиленного антропогенного воздействия*, с. 85-88. Кишинев, Штиинца. ISBN 5-376-00704-9.
287. СИНЕЛЬНИКОВА, А. А., БОГОНИНА, З. С. 1990. Пестициды. В: *Экосистема нижнего Днестра в условиях усиленного антропогенного воздействия*, с. 45-52. Кишинев, Штиинца. ISBN 5-376-00704-9.
288. СЫТНИК, Ю. М., КОЛЕСНИК, Н. Л., БЕРСАН, Т. А. 2012. Хлорорганические пестициды в органах и тканях рыб устьевого участка Днестра и Днестровского Лимана (обзор). В: *Рибогосподарська наука України*, № 3, с. 8–13. ISSN 2312-9581.
289. ЦЫГАНКОВ, В. 2012. Хлорорганические пестициды и тяжелые металлы в органах серого кита из Берингова моря. В: *Известия ТИНРО (Тихоокеанского Научно-Исследовательского Рыбохозяйственного Центра)*, № 170, с. 202-209. ISSN 1606-9919.
290. ЧУЙКО, Г., ЗАКОННОВ, В., МОРОЗОВ, А., БРОДСКИЙ. 2010. Пространственное распределение и качественный состав полихлорированных бифенилов (ПХБ) и хлорорганических пестицидов (ХОП) в донных. В: *Биология внутренних вод*, № 2, с. 98–108. ISSN 0320-9652.

ANEXE

ANEXA 1

Locurile de prelevare probelor de apă și depuneri subacvatice.

Tabelul A1. Locurile de prelevare probelor de apă și depuneri subacvatice. (Din r. Răut și Bâc au fost prelevate doar probele de depuneri).

Aria de studiu	Stațiune	Longitudine (E)	Latitudine (N)
Fluviul Nistru	Soroca	28°18'12.1"	48°08'34.9"
	Camenca	28°42'20.2"	48°00'50.5"
	Erjova	29°01'18.2"	47°50'10.6"
	Goieni	29°09'15.6"	47°22'27.6"
	Cocieri	29°07'26.7"	47°17'02.4"
	Vadui-lui-Vodă	29°05'26.1"	47°05'18.3"
	Sucleia	29°40'09.1"	46°48'14.1"
	Palanca	30°07'58.8"	46°24'38.8"
Râul Prut	Braniște	27°14'23.3"	47°47'53.8"
	Sculeni	27°36'40.5"	47°19'35.0"
	Leușeni	28°09'16.7"	46°47'32.7"
	Cahul	28°07'32.1"	45°55'16.2"
	Cișlița-Prut	28°09'52.7"	45°32'46.9"
	Giurgiulești	28°11'37.9"	45°28'21.0"
	Râul Răut	Bălți amonte	27°53'52.8"
Bălți aval		27°57'44.9"	47°45'32.9"
Orhei amonte		28°48'10.0"	47°22'16.7"
Orhei aval		28°52'43.7"	47°22'36.7"
Trebujeni		28°59'21.3"	47°18'31.1"
Ustia		29°08'48.7"	47°14'42.1"
Râul Bâc		Călărași amonte	28°17'14.5"
	Călărași aval	28°21'24.7"	47°13'53.3"
	Strășeni amonte	28°35'24.6"	47°09'26.1"
	Strășeni aval	28°39'48.6"	47°08'12.4"
	Chișinău amonte	28°47'03.3"	47°03'08.9"
	Chișinău aval	28°55'08.0"	46°58'16.7"

ANEXA 2

Compușii nativi utilizați în calitate de standarde de referință.

Raegenți chimici utilizați în acest studiu: acetonă, n-hexan, diclorometan (Sigma-Aldrich, SupraSolv[®], Germany), cupru granulat (Sigma-Aldrich, USA), acid sulfuric (96%, VWR, France), hidrocloric acid 30% (Sigma-Aldrich, Suprapur[®], Germany), sulfatul de sodiu anhidru (VWR chemicals, Belgium), silica gel (mărimea porilor 60 Å, Sigma-Aldrich, USA).

Tabelul A2. Compușii nativi utilizați în calitate de standarde de referință.

Acronim	Compusul	Origine	Puritate
α -HCH	alfa-hexaclorociclohexan	CI	98%
β -HCH	beta- hexaclorociclohexan	CI	98%
γ -HCH	gamma-hexaclorociclohexan	CI	98%
δ -HCH	delta-hexaclorociclohexan	CI	98%
HCB	Hexaclorobenzenă	SA	99%
<i>o,p'</i> -DDT	2-(2-clorofenil)-2-(4-clorofenil)-1,1,1-tricloroetan	CI	97%
<i>p,p'</i> -DDT	2,2-bis(4-clorofenil)-1,1,1-tricloroetan	CI	98%
<i>o,p'</i> -DDE	2-(2-clorofenil)-2-(4-clorofenil)-1,1-dicloroetenă	CI	98%
<i>p,p'</i> -DDE	2,2-bis(4-clorofenil)-1,1-dicloroetenă	CI	98%
<i>o,p'</i> -DDD	2-(2-clorofenil)-2-(4-clorofenil)-1,1-dicloroetan	CI	98%
<i>p,p'</i> -DDD	2,2-bis(4-clorofenil)-1,1-dicloroetan	CI	98%
BC-28	2,4,4'-triclorobifenil	WL	≥99%
BC-52	2,2',5,5'-tetraclorobifenil	WL	≥99%
BC-77	3,3',4,4'-tetraclorobifenil	WL	≥99%
BC-81	3,4',4,4'-tetraclorobifenil	WL	≥99%
BC-101	2,2',4,5,5'-pentaclorobifenil	WL	≥99%
BC-105	2,3,3',4,4'-pentaclorobifenil	WL	≥99%
BC-114	2,3,4,4',5-pentaclorobifenil	WL	≥99%
BC-118	2,3',4,4',5-pentaclorobifenil	WL	≥99%
BC-123	2',3,4,4',5-pentaclorobifenil	WL	≥99%
BC-126	3,3',4,4',5'-pentaclorobifenil	WL	≥99%
BC-138	2,2',3,4,4',5'-hexaclorobifenil	WL	≥99%
BC-153	2,2',4,4',5,5'-hexaclorobifenil	WL	≥99%
BC-156	2,3,3',4,4',5-hexaclorobifenil	WL	≥99%
BC-157	2,3,3',4,4',5-hexaclorobifenil	WL	≥99%
BC-167	2,3',4,4',5,5'-hexaclorobifenil	WL	≥99%
BC-169	3,3',4,4',5,5'-hexaclorobifenil	WL	≥99%
BC-170	2,2',3,3',4,4',5-heptaclorobifenil	WL	≥99%
BC-180	2,2',3,4,4',5,5'-heptaclorobifenil	WL	≥99%
BC-189	2,3,3',4,4',5,5'-heptaclorobifenil	WL	≥99%
BC-209	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-decaclorobifenil	CI	98%

Abrevieri CI = Cambridge Isotopes Laboratories Inc., Andover, MA, USA; WL = Wellington Laboratories Inc., Guelph, Ontario, Canada; SA= Sigma-Aldrich, Steinheim, Germany.

ANEXA 3

Compușii cu marcarea izotopică ^{13}C utilizați în calitate de standarde interne și standarde de recuperare.

Tabelul A3. Compușii cu marcarea izotopică ^{13}C utilizați în calitate de standarde interne (IS) și standarde de recuperare (RS).

Acronim	Compusul	Origine	Puritate	Acronim
HCB ($^{13}\text{C}_6$)	Hexacloro-($^{13}\text{C}_6$)-benzenă	IS	CI	99%
<i>p,p'</i> -DDT ($^{13}\text{C}_{12}$)	2,2-bis(4-cloro-($^{13}\text{C}_{12}$)-fenil)-1,1,1-tricloroetan	IS	CI	99%
<i>p,p'</i> -DDE ($^{13}\text{C}_{12}$)	2,2-bis(4-cloro-($^{13}\text{C}_{12}$)-fenil)-1,1-dicloroeten	IS	CI	99%
α -HCH ($^{13}\text{C}_{12}$)	alfa-hexaclorociclohexan	IS	CI	99%
γ -HCH ($^{13}\text{C}_{12}$)	beta-hexaclorociclohexan	IS	CI	99%
BC-28 ($^{13}\text{C}_{12}$)	2,4,4'-tricloro-($^{13}\text{C}_{12}$)-bifenil	IS	WL	$\geq 99\%$
BC-52 ($^{13}\text{C}_{12}$)	2,2',5,5'-tetracloro-($^{13}\text{C}_{12}$)-bifenil	IS	WL	$\geq 99\%$
BC-77 ($^{13}\text{C}_{12}$)	3,3',4,4'-tetracloro-($^{13}\text{C}_{12}$)-bifenil	IS	WL	$\geq 99\%$
BC-81 ($^{13}\text{C}_{12}$)	3,4',4,4'-tetracloro-($^{13}\text{C}_{12}$)-bifenil	IS	WL	$\geq 99\%$
BC-97 ($^{13}\text{C}_{12}$)	2,2',3',4,5-pentacloro-($^{13}\text{C}_{12}$)-bifenil	SR	WL	$\geq 99\%$
BC-101 ($^{13}\text{C}_{12}$)	2,2',4,5,5'-pentacloro-($^{13}\text{C}_{12}$)-bifenil	IS	WL	$\geq 99\%$
BC-105 ($^{13}\text{C}_{12}$)	2,3,3',4,4'-pentacloro-($^{13}\text{C}_{12}$)-bifenil	IS	WL	$\geq 99\%$
BC-114 ($^{13}\text{C}_{12}$)	2,3,4,4',5-pentacloro-($^{13}\text{C}_{12}$)-bifenil	IS	WL	$\geq 99\%$
BC-118 ($^{13}\text{C}_{12}$)	2,3',4,4',5-pentacloro-($^{13}\text{C}_{12}$)-bifenil	IS	WL	$\geq 99\%$
BC-123 ($^{13}\text{C}_{12}$)	2',3,4,4',5-pentacloro-($^{13}\text{C}_{12}$)-bifenil	IS	WL	$\geq 99\%$
BC-126 ($^{13}\text{C}_{12}$)	3,3',4,4',5'-pentacloro-($^{13}\text{C}_{12}$)-bifenil	IS	WL	$\geq 99\%$
BC-138 ($^{13}\text{C}_{12}$)	2,2',3,4,4',5'-hexacloro-($^{13}\text{C}_{12}$)-bifenil	IS	WL	$\geq 99\%$
BC-153 ($^{13}\text{C}_{12}$)	2,2',4,4',5,5'-hexacloro-($^{13}\text{C}_{12}$)-bifenil	IS	WL	$\geq 99\%$
BC-156 ($^{13}\text{C}_{12}$)	2,3,3',4,4',5-hexacloro-($^{13}\text{C}_{12}$)-bifenil	IS	WL	$\geq 99\%$
BC-157 ($^{13}\text{C}_{12}$)	2,3,3',4,4',5-hexacloro-($^{13}\text{C}_{12}$)-bifenil	IS	WL	$\geq 99\%$
BC-167 ($^{13}\text{C}_{12}$)	2,3',4,4',5,5'-hexacloro-($^{13}\text{C}_{12}$)-bifenil	IS	WL	$\geq 99\%$
BC-169 ($^{13}\text{C}_{12}$)	3,3',4,4',5,5'-hexacloro-($^{13}\text{C}_{12}$)-bifenil	IS	WL	$\geq 99\%$
BC-170 ($^{13}\text{C}_{12}$)	2,2',3,3',4,4',5-heptacloro-($^{13}\text{C}_{12}$)-bifenil	IS	WL	$\geq 99\%$
BC-180 ($^{13}\text{C}_{12}$)	2,2',3,4,4',5,5'-heptacloro-($^{13}\text{C}_{12}$)-bifenil	IS	WL	$\geq 99\%$
BC-188 ($^{13}\text{C}_{12}$)	2,2',3,4',5,6,6'-heptacloro-($^{13}\text{C}_{12}$)-bifenil	SR	CI	99%
BC-189 ($^{13}\text{C}_{12}$)	2,3,3',4,4',5,5'-heptacloro-($^{13}\text{C}_{12}$)-bifenil	IS	WL	$\geq 99\%$
BC-209 ($^{13}\text{C}_{12}$)	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-decacloro-($^{13}\text{C}_{12}$)-bifenil	IS	CI	99%

Abreviere CI = Cambridge Isotopes Laboratories Inc., Andover, MA, USA; WL = Wellington Laboratories Inc., Guelph, Ontario, Canada; SA= Sigma-Aldrich, Steinheim, Germany.

ANEXA 4

Proprietățile fizico-chimice ale compușilor selectați pentru studiu.

Tabelul A4. Proprietățile fizico-chimice ale compușilor selectați pentru studiu.

Compus	Masa moleculară	Presiunea de vapori (25 °C), mm Hg	Solubilitatea ($\mu\text{g L}^{-1}$) (25 °C)	Log K_{ow}
α -HCH	290.8		2000	3.85
β -HCH	290.8		240	3.96
γ -HCH (lindan)	290.8		7800	3.85
δ -HCH	290.8		560	-
o,p'-DDE	318	$6.2 \cdot 10^{-6}$	12	6.0
p,p'-DDE	318	$6.0 \cdot 10^{-6}$	14	6.5
o,p'-DDD	320	$1.94 \cdot 10^{-6}$	8	5.9
p,p'-DDD	320	$1.35 \cdot 10^{-6}$	16	6.0
o,p'-DDT	354.5	$1.1 \cdot 10^{-7}$	26	6.8
p,p'-DDT	354.5	$1.6 \cdot 10^{-7}$	5.5	6.9
HCB	284.8	$2.4 \cdot 10^{-3}$	$1.8 \cdot 10^{-5}$ mol/l	5.5
BC-28	257.8	$2.6 \cdot 10^{-2}$	$7.9 \cdot 10^{-4}$	-
BC-52	291.9	$1.3 \cdot 10^{-2}$	$8.1 \cdot 10^{-5}$	5.8
BC-77	291.9	-	-	-
BC-81	291.9	-	-	-
BC-101	326.4	$2.6 \cdot 10^{-3}$	$1.2 \cdot 10^{-5}$	6.4
BC-105	326.4	-	-	-
BC-114	326.4	-	-	-
BC-118	326.4	-	2	6.74
BC-123	326.4	-	-	-
BC-126	326.4	-	-	-
BC-138	360.7	$3.3 \cdot 10^{-2}$	$4.8 \cdot 10^{-6}$	6.7
BC-153	360.7	$5.6 \cdot 10^{-4}$	$2.5 \cdot 10^{-6}$	6.8
BC-156	360.7	-	-	-
BC-157	360.7	-	-	-
BC-167	360.7	-	-	-
BC-169	360.7	-	-	-
BC-170	395.3	-	-	-
BC-180	395.3	$8.1 \cdot 10^{-5}$	$7.9 \cdot 10^{-7}$	7.2
BC-189	395.3	-	-	-
BC-209	498.6	$1.4 \cdot 10^{-6}$	-	-

- Valoarea nu este stabilită

ANEXA 5

Proprietățile fizico-chimice ale DEPB selectați.

Tabelulul A5. Proprietățile fizico-chimice ale unor DEPB selectați. (Tittlemier et al., 2002).

Congener	Presiune de vapori (mm Hg)	Solubilitate în apă ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Log K_{ow}
DBE-3	$1.94 \cdot 10^{-3}$	-	-
DBE-15	$1.30 \cdot 10^{-4}$	130	-
DBE-17	-	-	5.74
DBE-28	$1.64 \cdot 10^{-5}$	70	5.94
DBE-47	$1.40 \cdot 10^{-6}$	15	6.81
DBE-66	$9.15 \cdot 10^{-7}$	18	-
DBE-77	$5.09 \cdot 10^{-7}$	6	-
DBE-85	$7.40 \cdot 10^{-8}$	6	-
DBE-99	$1.32 \cdot 10^{-7}$	9	7.32
DBE-100	$2.15 \cdot 10^{-7}$	40	7.24
DBE-138	$1.19 \cdot 10^{-8}$	-	-
DBE-153	$1.57 \cdot 10^{-8}$	1	7.90
DBE-154	$2.85 \cdot 10^{-8}$	1	7.82
DBE-183	$3.51 \cdot 10^{-9}$	2	8.27
DBE-190	$2.12 \cdot 10^{-9}$	-	-

- Valoarea nu este stabilită

ANEXA 6

Coeficienții corelației (Spearman) obținuți în urma analizei statistice.

Tabelul 6.1. Coeficienții corelației (Spearman) în urma analizei statistice a POP și TOC.

Compușii	α-HCH	β-HCH	o,p-DDE	p,p-DDE	o,p-DDD	p,p-DDD	o,p-DDT	p,p-DDT	HCB	PCB-77	PCB-105	PCB-118	PCB-157	PCB-167	PCB-156	PCB-28	PCB-52	PCB-101	PCB-153	PCB-138	PCB-180	PCB-170	PCB-209	TOC
α-HCH	1																							
β-HCH	0.48	1																						
o,p-DDE	0.53	0.87	1																					
p,p-DDE	0.52	0.87	0.95	1																				
o,p-DDD	0.36	0.8	0.91	0.84**	1																			
p,p-DDD	0.35	0.85	0.89**	0.87**	0.96**	1																		
o,p-DDT	0.18	0.01	-0.03	0.05	-0.07	-0.12	1																	
p,p-DDT	0.44	0.77	0.78**	0.85**	0.71**	0.72**	0.42	1																
HCB	0.4	0.61	0.58*	0.63*	0.54*	0.57*	0.32	0.71**	1															
PCB-77	0.01	0.49	0.45	0.49	0.5*	0.52*	0.14	0.6*	0.53*	1														
PCB-105	0.09	0.56	0.55*	0.59*	0.56*	0.55*	0.25	0.71**	0.69*	0.92**	1													
PCB-118	0.12	0.57	0.51*	0.54*	0.51*	0.49	0.3	0.69*	0.68*	0.89**	0.98**	1												
PCB-157	0.14	0.5	0.43	0.42	0.41	0.39	0.43	0.61*	0.62*	0.63*	0.77**	0.8**	1											
PCB-167	0.08	0.58	0.58*	0.59*	0.61*	0.58*	0.25	0.71**	0.65*	0.88**	0.97**	0.95**	0.8**	1										
PCB-156	0.11	0.58	0.58*	0.58*	0.6*	0.56*	0.26	0.71**	0.69*	0.87**	0.97**	0.96**	0.79**	0.98**	1									
PCB-28	-0.01	0.43	0.36	0.4	0.44	0.5*	-0.01	0.47	0.32	0.83**	0.67*	0.64*	0.3	0.64*	0.63*	1								
PCB-52	0.15	0.57	0.53*	0.56*	0.56*	0.57*	0.21	0.66*	0.57*	0.92**	0.88**	0.88**	0.6*	0.84**	0.86**	0.84**	1							
PCB-101	0.19	0.64	0.6*	0.6*	0.61*	0.6*	0.32	0.75**	0.66*	0.88**	0.93**	0.95**	0.75**	0.92**	0.93**	0.69*	0.93**	1						
PCB-153	0.14	0.58	0.6*	0.59*	0.62*	0.56*	0.3	0.71**	0.68*	0.86**	0.94**	0.94**	0.78**	0.96**	0.97**	0.62*	0.85**	0.94**	1					
PCB-138	0.12	0.59	0.6*	0.59*	0.64*	0.59*	0.22	0.7**	0.62*	0.89**	0.95**	0.94**	0.76**	0.98**	0.97**	0.68*	0.87**	0.94**	0.97**	1				
PCB-180	0.12	0.54	0.54*	0.51*	0.63*	0.57*	0.26	0.59*	0.6*	0.76**	0.77**	0.75**	0.59*	0.8**	0.82**	0.66*	0.78**	0.8**	0.89**	0.86**	1			
PCB-170	0.15	0.55	0.54*	0.49	0.62*	0.55*	0.28	0.6*	0.64*	0.74**	0.78**	0.78**	0.67*	0.83**	0.85**	0.6*	0.75**	0.8**	0.9**	0.87**	0.97**	1		
PCB-209	0.57	0.2	0.29	0.25	0.16	0.05	0.52*	0.32	0.43	0.19	0.33	0.39	0.54*	0.34	0.39	-0.08	0.23	0.34	0.45	0.35	0.38	0.47	1	
TOC	0.67	0.71	0.65*	0.65*	0.5*	0.52*	0.13	0.62*	0.76**	0.46	0.57*	0.59*	0.49	0.52*	0.57*	0.28	0.57*	0.63*	0.56*	0.52*	0.45	0.5*	0.48	1

* - corelația vizibilă semnificativă

** - corelația puternică

ANEXA 7

Raportul congenerilor BPC grupate după numărul de atomi de clor în probele de depuneri din ecosistemele investigate.

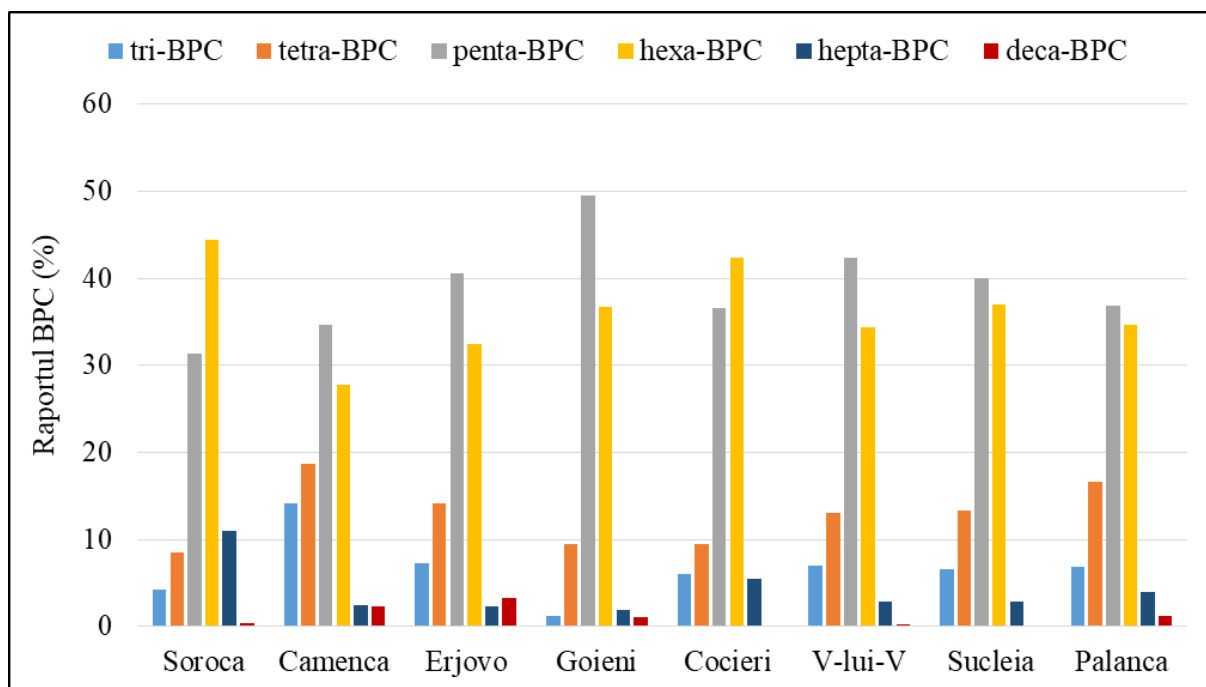


Fig. 7.1. Raportul congenerilor BPC grupate după numărul de atomi de clor în probele de depuneri din fl. Nistru.

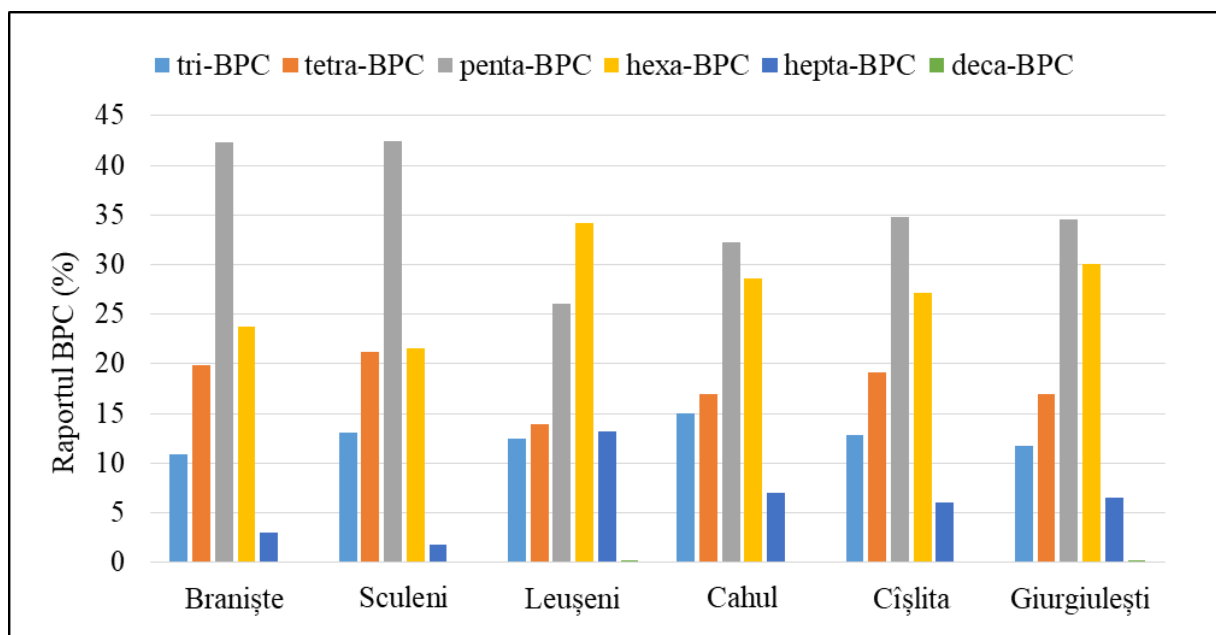


Fig. 7.2. Raportul congenerilor BPC grupate după numărul de atomi de clor în probele de depuneri din r. Prut.

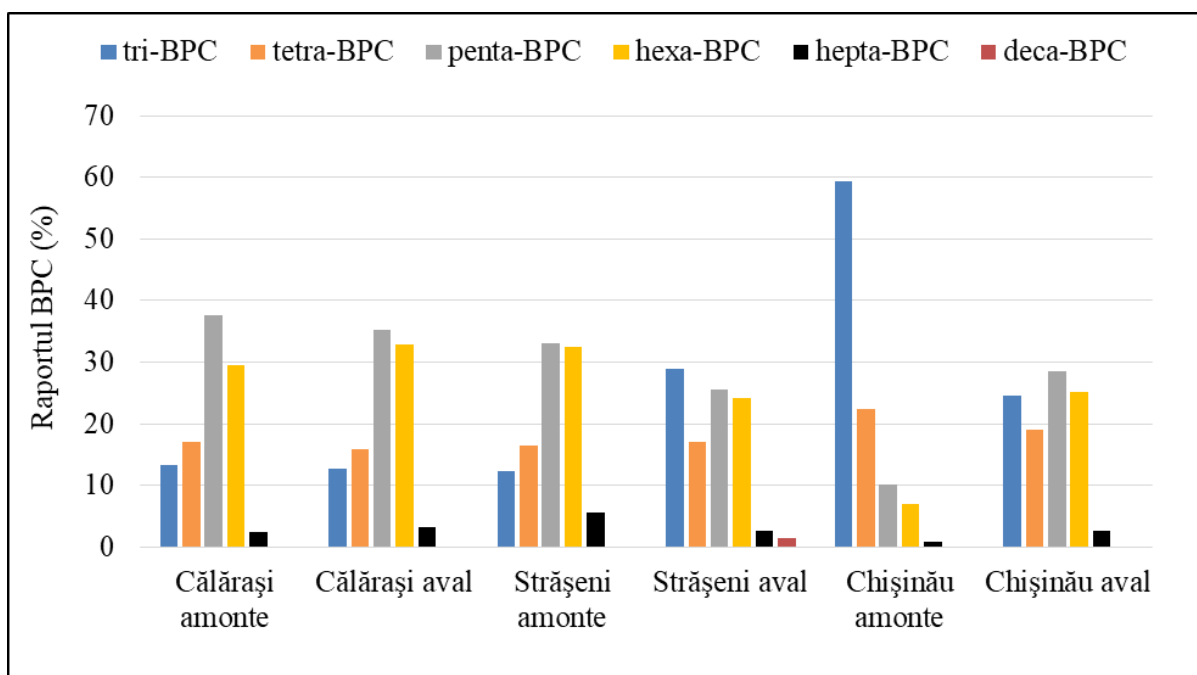


Fig. 7.3. Raportul congenerilor BPC grupate după numărul de atomi de clor în probele de depuneri din r. Bâc.

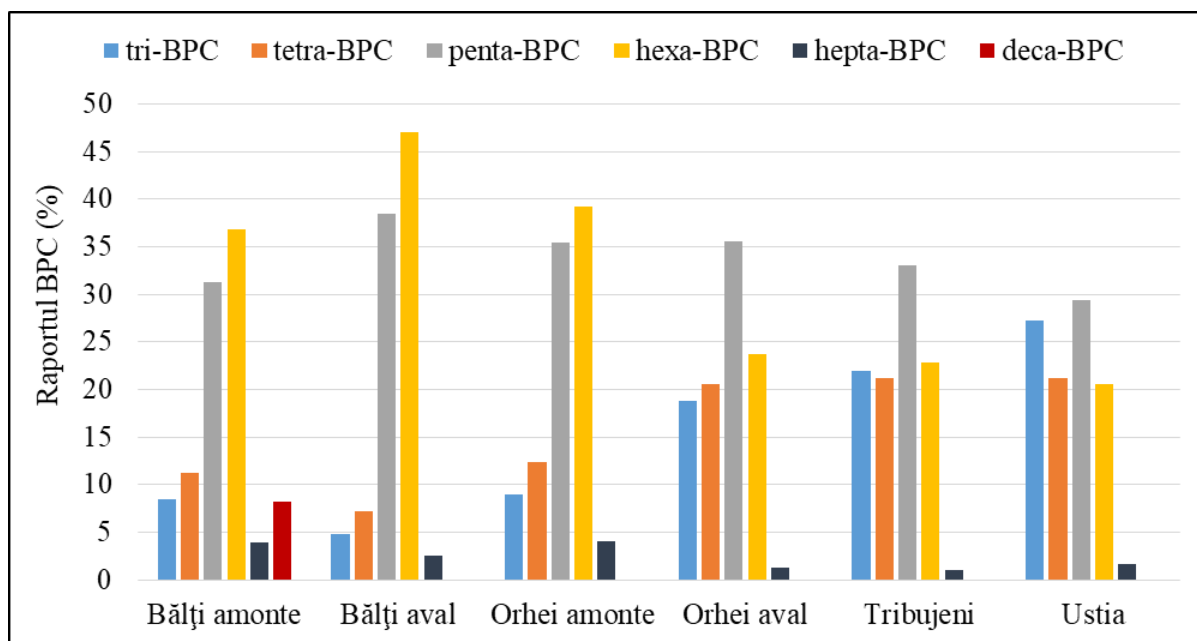


Fig. 7.4. Raportul congenerilor BPC grupate după numărul de atomi de clor în probele de depuneri din r. Răut.

ANEXA 8

Actul de implementare a Ghidului metodologic

Nr. 28 / 21.01.2022

APROB

Conf. dr. Jenică CRÎNGANU
Decan,
Facultatea de Științe și Mediu
Universitatea Dunarea de Jos din Galați

Jenica



Prof. dr. habil. ing. Antoaneta ENE
Coordonator Platforma REFORM-UDJG
și rețea internațională INPOLDE

Ane

ACT DE IMPLEMENTARE

Denumirea implementării

High-performance analytical techniques for the monitoring of toxicants in environment. Methodological guide / Tehnici analitice de înaltă performanță pentru monitorizarea substanțelor toxice din mediu. Ghid metodologic

Ghid editat cu suportul financiar a: **Proiect cod BSB 27 - Black Sea Basin interdisciplinary cooperation network for sustainable joint monitoring of environmental toxicants migration, improved evaluation of ecological state and human health impact of harmful substances, and public exposure prevention - MONITOX, Joint Operational Programme Black Sea Basin 2014-2020**

Editor: Antoaneta Ene
Editura Casa Cărții de Știință, Cluj Napoca, 2021,
ISBN: 978-606-17-1848-1

Prin prezentul act se confirmă implementarea acestui *Ghid metodologic* în procesul didactic pentru licențiați, masteranzi, doctoranzi și în procesul de cercetare în cadrul rețelei internaționale INPOLDE de la Facultatea de Științe și Mediu și a Platformei multidisciplinare de cercetare REFORM a Universității Dunărea de Jos din Galați.

DECLARAȚIA PRIVIND ASUMAREA RĂSPUNDERII

Subsemnata, declar pe răspundere personală că materialele prezentate în teza de doctorat sunt rezultatul propriilor cercetări și realizări științifice. Conștientizez că, în caz contrar, urmează să suport consecințele în conformitate cu legislația în vigoare.

Ivanova Anastasia

Semnătura

Data

2022



Curriculum vitae
Europass

Informații personale

Nume / Prenume Ivanova Anastasia
Adresă Chișinău, Durlești, str. Cartușa 44, ap.7
Telefon +373 69 268 141
E-mail ivanova.asm@gmail.com
Cetățenie Moldova
Data nașterii 15.06.1989
Gen Feminin

Experiența profesională

Perioada 23/02/2014 – Prezent
Cercetător științific
Institutul de Zoologie
Laboratorul de Hidrobiologie și Ecotoxicologie

Perioada 06/09/2012 – 21/02/2014
Asistent de laborator
Universitatea de Stat de Medicină și Farmacie
“Nicolae Testemițanu”, Catedra Igienă

Educație și formare profesională

Perioada 01/09/2008 – 05/07/2012
Licență în Științele Educației,
specialitatea Chimie și Biologie
Universitatea de Stat din Tiraspol,
www.ust.md

Perioada 01/09/2012 – 04/07/2014
Master în Științe Exacte,
specialitatea Chimie ecologică
Universitatea de Stat din Tiraspol
www.ust.md

Perioada 11/01/2016 – 11/01/2019
Studii de doctorat,
Universitatea de Stat „Dimitrie Cantemir”
www.edu.asm.md

Competențe lingvistice

Limba maternă: Rusă

Alte limbi cunoscute: Română

Comprehensiune orală: C1; Citit: C1; Scris: B2;
Exprimare scrisă: B2; Conversație: B2

Engleză

Comprehensiune orală: B2; Citit: B2; Scris: B2;
Exprimare scrisă: B2; Conversație: B2

Informații suplimentare

Participări la realizarea proiectelor

- Centru pilot de resurse pentru conservarea transfrontalieră a biodiversității râului Prut (2012-2015) din cadrul Programului Operațional Comun România-Ucraina-Republica Moldova, MIS ETC 1676 (voluntar);
- Stabilirea structurii, funcționării, toleranței comunităților de hidrobionți și dezvoltarea principiilor științifice ale managementului improductivității ecosistemelor acvatice, AQUASYS, 2015-2018;
- Determinarea schimbărilor mediului acvatic, evaluarea migrației și impactului poluanților, stabilirea legităților funcționării hidrobiocenozelor și prevenirea consecințelor nefaste asupra ecosistemelor AQUABIO, 2020-2023.

Burse în cadrul studiilor de doctorat

- Bursa de excelență oferită de Guvernul Republicii Moldova pentru anul 2017;
- Visby Scholarship for PhD exchange studies, 2017-2018 year. Bursa este oferită de Institutul Suedez pentru doctoranzi din Republica Moldova. Proiectul a fost realizat la Universitatea Științelor Agricole (SLU), Uppsala, Suedia;
- Visby Scholarship for PhD exchange studies, 2018-2019 year. Bursa este oferită de Institutul Suedez pentru doctoranzi din Republica Moldova. Proiectul a fost realizat la Universitatea Științelor Agricole (SLU), Uppsala, Suedia.