

**CHIMIA ECOLOGICĂ A APELOR NATURALE ȘI PROCESE DE
AUTOPURIFICARE A SISTEMELOR ACVATICE.**

ISTORIA ȘI DEZVOLTAREA

LA UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA

**Viorica GLADCHI,
Elena BUNDUCHI,
Vladislav BLONSCHI,
Lidia ROMANCIUC***

*Universitatea de Stat din Moldova
Institutul de Chimie

Date despre autori:



Viorica GLADCHI, doctor în științe chimice, conferențiar universitar, decanul Facultății de Chimie și Tehnologie Chimică a Universității de Stat din Moldova. Specialist în domeniul chimiei ecologice și protecției mediului ambiant, titular la 10 discipline universitare, autor a peste 100 lucrări științifice, a 3 monografii, 6 lucrări metodico-didactice pentru studenți. A participat la realizarea peste 10 proiecte științifice internaționale și naționale. Sfera intereselor științifice: studiul proceselor de autoepurare chimică a apelor naturale; transformările redox catalitice și fotochimice a poluanților în apele naturale; dinamica stării redox a apelor; calitatea apelor de suprafață și a celor subterane; informarea și instruirea ecologică.

e-mail: viorica.gladchi@gmail.com

ORCID: 0000-0002-5847-4466



Elena BUNDUCHI, doctor în științe chimice (2010), conferențiar universitar (2014), șef al Departamentului Chimie industrială și ecologică (2016-prezent) a Facultății de Chimie și Tehnologie chimică, Universitatea de Stat din Moldova. Preocupările în cercetare și publicațiile științifice se referă la procesele chimice de autopurificare a apelor naturale asigurate de formele active ale oxigenului (H_2O_2 , radicalii OH) și rolul acestor forme în stabilirea calității apelor naturale, ca mediu de viață pentru hidrobionți.

e-mail: egbunduchi@gmail.com

ORCID: 0000-0003-2275-9918



Vladislav BLONSCHI, asistent universitar, Departament Chimie industrială și ecologică, Universitatea de Stat din Moldova. A susținut teza de doctor în științe chimice la specialitatea *Chimia ecologică a apei* (2021). Este membru în 2 proiecte științifice naționale în domeniul chimiei ecologice a apelor, a publicat a peste 20 lucrări științifice în domeniu; titular al disciplinei Tehnologii și echipamente de epurare a mediului ambiant; responsabil de activitatea Cercului științific Tehnologie chimică și Protecția mediului. Domenii de interese științifice: chimia ecologică a apelor, procese fotochimice din mediul ambiant, procese de autopurificare a mediului ambiant, circuitul elementelor în natură, în special, a sulfului.

e-mail: blonschivlad@mail.ru

ORCID: 0000-0001-8628-6756



Lidia ROMANCIUC, doctor în științe chimice, cercetător științific superior în cadrul Institutului de Chimie, Chisinau, Republica Moldova. Are o pregătire științifică în chimie fizică (cINETICĂ și cataliză) și chimie ecologică. Domeniul principal de interes științific este axat pe cercetarea mecanismelor de autopurificare a apelor, transformarea chimică și fotochimică a poluanților din apa naturală, procesele redox în mediul acvatic, calitatea apei, hidrochimie și monitorizarea râurilor mici. Este absolventă a Universității de Stat din Moldova. Este câștigătoare a mai multor burse științifice în Europa, Japonia, Rusia, SUA. Are cca 100 de publicații științifice și brevete de invenții. A contribuit la organizarea unor serii de conferințe științifice internaționale de chimie ecologică și de mediu, cu participarea savanților experimentați și tineri din CSI, Europa, SUA etc. A contribuit la dezvoltarea relațiilor de cooperare științifică bilaterale, regionale și internaționale.

e-mail: romanciulidia@gmail.com

*ORCID:*0000-0002-4555-1194

Rezumat

Cercetările științifice în domeniul chimiei ecologice a apelor sub conducerea academicianului Gheorghe Duca se desfășoară la Universitatea de Stat din Moldova în cadrul Laboratorului de cercetări științifice *Chimie ecologică*, unde mai mult de 30 de ani în urmă s-au început multiple investigații în ceea ce privește studiul compoziției chimice a apelor, a proceselor de autopurificare, a mecanismelor de transformare a poluanților, a dinamicii stării redox și a capacității de inhibiție a apelor. Rezultatele principale sunt prezentate în materialul ce urmează.

Introducere

Unul dintre domeniile chimiei ecologice trasate de fondatorul școlii, academicianul Gheorghe Duca, îl constituie procesele ecochimice ce se desfășoară în apele naturale. În Republica Moldova problemele legate de compoziția chimică a apelor, de monitoringul diferitor obiective acvatice au fost cercetate de mai mulți savanți, dar până în anii '80 ai secolului trecut ele aveau drept scop, mai cu seamă, determinarea compoziției chimice a apelor, depistarea în diferite obiective acvatice a elementelor biogene de diverse tipuri, ținând cont de faptul că apele naturale constituie mediu de viață pentru hidrobionți. Tot în această perioadă deveneau tot mai actuale problemele ce țin de poluarea antropică a mediului și, în primul rând, a apelor naturale. Pe parcursul cercetărilor s-a ajuns la convingerea necesității unor studii științifice ample și aprofundate privind procesele de oxido-reducere în sistemele naturale și, în special, rolul acestora în estimarea calității mediului ambiant.

În anul 1996, la Universitatea de Stat din Moldova, pe lângă catedra (pe atunci) Chimie industrială și ecologică, academicianul Gheorghe Duca a inaugurat un Centru de Cercetări Științifice (CCȘ) Chimia aplicată și ecologică. Inițial, în cadrul CCȘ au fost realizate cercetări în cele patru laboratoare de cercetări științifice (LCS), unul dintre care este cel de Chimie ecologică. De fapt, Laboratorul de Chimie Ecologică a fost

creat încă în anul 1988 pe lângă Catedra de Chimie Fizică, dar după formarea Catedrei Chimie Industrială și Ecologică realizează activitatea sa pe lângă catedra nou formată.

Pe parcursul anilor, la obținerea rezultatelor de valoare în acest domeniu, a contribuit o echipa de savanți printre care se enumără:

- Gheorghe Duca, academician, doctor habilitat, profesor universitar, fondatorul laboratorului, personalitate remarcabilă în domeniul chimiei ecologice, chimiei fizice și a protecției mediului ambiant, autorul primului manual de Chimie ecologică pentru studenții din învățământul superior, ale celor cca 1800 de lucrări științifice din domeniul vizat;
- Nelly Goreaceva, doctor în biologie, colaborator științific coordonator, a publicat peste 100 lucrări științifice în domeniile protecției mediului ambiant, hidrochimiei apelor de suprafață, calității apelor naturale, proceselor de autopurificare a apelor naturale;
- Lidia Romanciuc, doctor în chimie, colaborator științific coordonator, Laureat al Premiului Republican în domeniu științei și tehnicii, este autor și coautor în peste 80 de lucrări științifice în domeniile chimiei ecologice, proceselor redox în apele naturale, proceselor de autopurificare și transformare chimică a poluanților în apele naturale;
- Viorica Gladchi, doctor în chimie, conferențiar universitar, specialist în domeniul chimiei ecologice și protecției mediului ambiant, autor a peste 100 lucrări științifice, a 3 monografii, 6 lucrări metodico-didactice pentru studenți.
- Elena Bunduchi, doctor în chimie, conferențiar universitar, specialist în domeniul chimiei ecologice și protecției mediului, autor a peste 60 de lucrări științifice în care se analizează procesele ecochimice în sistemele acvatice și legitățile de autopurificare chimică a apelor cu participarea radicalilor liberi, precum și starea redox a acestora;
- Ruslan Borodaev, doctor în chimie, lector universitar, specialist în domeniul chimiei ecologice a apelor, autor a mai multor lucrări științifice dedicate analizei legităților de migrație în apele naturale ale diferitor forme ale metalelor de tranziție – cuprul și fierul;
- Vladislav Blonschi, cercetător științific, tânăr specialist în domeniul chimiei ecologice și a participării substanțelor tiolice în procese de autopurificare chimică a apelor naturale, autor a celor cca 30 publicații științifice;
- Angela Lis, master în chimie, asistent universitar, cercetător științific care se preocupă cu studiul legităților proceselor de transformare ale unor substanțe tiolice și participarea acestora în procese de autopurificare fotochimică a apelor naturale, autor a cca 30 publicații științifice în domeniul dat.

În cadrul LCȘ Chimie ecologică a apelor, sub conducerea acad. Gh. Duca au fost efectuate mai multe cercetări ce țin de studiul mecanismelor de oxidare a substanțelor organice în sisteme acvatice similare apelor naturale. Rezultatele științifice au fost incluse în numeroase monografii și articole [1-13].

Perioada anilor 1996-2000

În anii '90 ai secolului trecut academicianul Gheorghe Duca lansează teoria, conform căreia estimarea complexă a stării obiectelor acvatice nu poate fi realizată numai prin analiza parametrilor hidrochimici tradiționali, dar și prin aplicarea metodelor avansate, care descriu mai complet procesele chimice ce decurg în apele naturale și caracterizează mai adecvat apa ca mediu de viață pentru hidrobionți. Teoria propusă se bazează pe noțiunea de *stare redox* a apelor și rezultă din analiza legităților echilibrului echivalenților redox în mediul acvatic.

Conceptul propus denotă necesitatea introducerii și implementării metodelor noi pentru caracterizarea stării apelor naturale și estimarea capacității de autopurificare a acestora.

În perioada anilor 1996-2000 în LCS Chimie ecologică sub conducerea acad. Gh. Duca au fost efectuate cercetări fundamentale și aplicative în cadrul proiectului instituțional "*Procese fizico-chimice de autopurificare a apelor naturale*". Obiectivul de bază al proiectului a constat în elaborarea parametrilor noi de estimare a calității apelor naturale și crearea bazei de date despre caracteristicile calitative ale transformărilor chimice ale poluanților. Pentru realizarea obiectivului au fost trasate următoarele sarcini:

- efectuarea cercetărilor în baza sistemelor model a cineticii și mecanismelor proceselor catalitice redox, prin radicali liberi și fotochimice, ce duc la transformarea unei diversități de substanțe poluante;
- studiul capacității de autoepurare a apelor de suprafață din Republica Moldova cu aplicarea metodelor de evaluare a stării lor redox și a parametrilor cinetici, precum și prin metode clasice de analiză a apelor;
- elaborarea și implementarea indicatorilor noi mai semnificativi cu privire la calitatea apelor naturale și capacitatea lor de autopurificare;
- crearea bazei de date despre caracteristicile calitative ale transformărilor chimice ale poluanților.

În rezultatul cercetărilor au fost formulate mai multe concluzii privind procesele de transformare chimică a substanțelor tiolice în sistemele acvatice.

Substanțele tiolice cercetate (cisteina, tiourea și glutatationul) reprezintă substraturile de tip peroxidazic. Fiind prezente în sistemele acvatice în cantități mici, ele nu se supun oxidării necatalitice cu oxigenul dizolvat, dar sunt oxidate de el în prezența ionilor metalelor de tranziție. Procesul de oxidare catalitică a cisteinei, tioureei și glutatationului decurge mult mai efectiv cu peroxidul de hidrogen, care este purtătorul echivalenților oxidativi în apele naturale. De aceea în cazul prezenței în mediu al tiolilor (pe parcursul proceselor metabolice ale hidrobionților, ca rezultat al dezvoltării în masă a algelor albastre-verzui sau în urma impactului antropogen) tot peroxidul de hidrogen poate fi "utilizat" pentru oxidarea acestor substanțe. Ca rezultat, poate fi creată starea reducătoare a mediului, care are mai multe efecte ecologice negative.

Un rol important în procesul de transformare al substanțelor tiolice, ce posedă calități pronunțate de donatori de electroni și capacități de liganzi, joacă ionii de fier. În urma interacțiunii substanțelor tiolice studiate cu aceștia are loc transformarea redox, în rezultatul căreia se obține forma redusă a fierului (Fe^{2+}) aceasta formând cu tiolii compuși complecși. Activitatea catalitică este caracteristică anume pentru particulele microcoloidale ale fierului. Prezența în mediu a humiatului de sodiu ce formează cu fierul compuși complecși solubili, inactivează procesul de oxidare al tiolilor.

La fel, în transformările redox ale substanțelor tiolice, un rol important îl joacă și ionii de Cu^{2+} , care în condițiile apelor naturale se află în forma omogenă. Cisteina, tiourea și glutatationul exclud ionii de cupru din alte procese redox, transformându-i în formă biologică inaccesibilă în componența compușilor complecși intermediari. Activitatea catalitică a ionilor de cupru este mai pronunțată în comparație cu cea a ionilor de fier. Introducerea în sistemul $\text{Tiol}-\text{Cu}^{2+}-\text{H}_2\text{O}_2$ a EDTA, ce formează compuși complecși cu ionii de Cu^{2+} , duce la încetinirea procesului de oxidare, de aceea se poate de considerat că rolul de catalizatori în acest proces îl joacă anume ionii necomplexați ai cuprului.

Au fost propuse relațiile cinetice de determinare a vitezelor inițiale ale proceselor de oxidare catalitică a tiolilor de către peroxidul de hidrogen în condiții aerobe și calculate constantele efective ale acestor transformări.

Mecanismele proceselor de oxidare catalitică a cisteinei, tioureei și glutatationului sunt asemănătoare. În toate cazurile procesul redox decurge prin formarea compusului complex intermediar al tiolului cu ionii metalelor de tranziție care apoi poate intra în reacție sau cu oxigenul dizolvat sau cu peroxidul de hidrogen. În urma oxidării de către oxigen procesul include participarea celor doi ioni de metal, iar în cazul oxidării de către peroxidul de hidrogen în transformări participă numai un ion de metal. Comparând activitatea agenților oxidanți, se poate confirma că procesul de oxidare cu peroxidul de hidrogen decurge mai intens în comparație cu oxidarea de către oxigenul dizolvat. Mecanismul proceselor este ion-molecular și decurge după un tip activat. Procesul de oxidare a tiolilor de către peroxidul de hidrogen reprezintă un caz rar, când în mediu nu se formează radicalii liberi.

Prezența substanțelor tiolice în mediul natural acvatic poate duce la inhibarea proceselor de autopurificare chimică a acestuia pe de o parte, din cauza eliminării ionilor metalelor de tranziție din mediu prin formarea cu ei a compușilor stabili și, pe de altă parte, a diminuării sau chiar a înlăturării conținutului de H_2O_2 , care joacă un rol important în reglarea stării redox a apelor naturale. Toate acestea contribuie la formarea stării reducătoare, care este toxică pentru organismele acvatice [14].

Unul din rezultatele obținute a confirmat ipoteza precum că radicalii OH în sistemele acvatice se consumă în rezultatul interacțiunii cu diverse substanțe dizolvate. În prezența diverselor substanțe tiolice pot fi realizate două tipuri diferite de interacțiuni, în funcție de tiolul prezent în mediul. Acidul tioglicolic (ATG) face parte din substanțele tiolice care sub influența razelor UV posedă capacitate de generator efectiv al cantităților suplimentare de radicali OH în sistem, fapt ce joacă un rol pozitiv

în procesele de oxidare a poluanților pe cale radicalică. În cazul prezenței concomitente în sistem a ATG, ionilor de Cu^{2+} și colorantului paranitrozo-dimetil-anilină (PNDMA), se observă același efect de realizare mai efectivă a procesului de distrucție radicalică a colorantului, deoarece are loc un efect cumulativ de generare a radicalilor. Ca rezultat, în mediul acvatic se creează situația favorabilă pentru realizarea proceselor de autoepurare radicalică. Dacă în mediul reactant ce conține ATG și PNDMA se adaugă ioni de Fe^{3+} , atunci se formează compuși complecși $(\text{ATG})_2\text{Fe}^{2+}$, care exclud ATG din procesele de autopurificare radicalică, micșorând astfel eficacitatea acestor procese.

La rândul său, tiourea și glutationul fac parte din acele substanțe tiolice, care, din contra, posedă proprietăți de acceptori efectivi de radicali și prin aceasta inhibă oxidarea radicalică a altor poluanți, cum este PNDMA. Pentru aceste substanțe tiolice au fost determinate constantele vitezei de interacțiune cu radicalii OH, constantele efective ale vitezelor de distrucție a tiolilor studiați pe cale radicalică și timpul de înjumătățire. Prezența în sistem a ionilor de Cu^{2+} și de Fe^{3+} duce la diminuarea și mai pronunțată a calității mediului și la înrăutățirea considerabilă a tuturor parametrilor cinetici ce caracterizează eficacitatea decurgerii proceselor radicalice. Faptul se explică prin aceea că complecșii $(\text{Tiol})_2\text{Me}^{n+}$ sunt acceptori de radicali OH mai efectivi decât tiolii necomplexați. Acest fenomen are consecințe negative pentru calitatea mediului nu numai din cauza că în urma interacțiunii complecșilor cu radicalii OH aceștia din urmă sunt eliminați din sistemul reactant, dar și din cauza că în urma formării acestor complecși din mediu sunt eliminați ionii de Cu^{2+} și de Fe^{3+} care au un rol important de catalizatori a diverselor procese de oxido-reducere.

Cercetările efectuate asupra apelor naturale în perioada vizată au scos în evidență faptul că prezența substanțelor tiolice are un efect ecologic negativ asupra mediului, care se manifestă prin diminuarea conținutului sau înlăturarea peroxidului de hidrogen, excluderea participării radicalilor liberi în procesele de autoepurare, ceea ce duce la crearea condițiilor pentru formarea stării reducătoare a ecosistemelor acvatice. S-a stabilit că schimbarea stării redox de la oxidantă în luna mai ($[\text{H}_2\text{O}_2]=4,8 \cdot 10^{-6} \text{M}$) până la reducătoare în lunile iulie - august ($[\text{Red}]=2,6 \cdot 10^{-6} \text{M}$) determină calitatea apelor râului Prut. Dinamica stării redox este însoțită de creșterea concentrației substanțelor tiolice în apă (de la $1,5 \cdot 10^{-6} \text{M}$ până la $4,2 \cdot 10^{-6} \text{M}$), capacității de inhibiție (de la $2,7 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ până la $1,26 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$), și diminuarea conținutului radicalilor liberi OH (de la $5,3 \cdot 10^{-16} \text{M}$ până la $0,6 \cdot 10^{-16} \text{M}$).

În perioada realizării acestui proiect au fost susținute două teze de doctor în științe chimice, publicate 17 articole științifice și înregistrat un brevet de invenție. Rezultatele cercetărilor au fost prezentate în 31 teze și 23 de rapoarte la diverse conferințe, simpozioane și congrese internaționale. Au fost editate patru cărți și două materiale didactice [15].

Rezultatele obținute în domeniul chimiei ecologice a apelor în perioada anilor 2001-2005

Pentru a continua această tematică de perspectivă, în perioada anilor 2001-2005, academicianul Gheorghe Duca cu echipa de cercetători ai laboratorului a realizat

proiectul instituțional *Procese de autopurificare a sistemelor acvatice*, care a finalizat cu obținerea mai multor rezultate relevante în domeniu, principalele fiind următoarele.

Pentru prognozarea comportamentului unor substanțe în apele de suprafață, în calitate de substrat s-au studiat acidul glioxalic și hidrochinona (Hch).

S-a dovedit că acidul glioxalic se oxidează mult mai efectiv cu oxigenul dizolvat în apă decât cu peroxidul de hidrogen, astfel formând cantități suplimentare de peroxid de hidrogen. Acest proces este însoțit de generarea radicalilor liberi și de formarea peroxidului de hidrogen ca compus intermediar, ceea ce duce la realizarea unui alt proces, și anume a procesului de autoepurare.

Hidrochinona în mediul acvatic se supune oxidării necatalitice și catalitice, viteza ultimei fiind de 2-3 ordine mai mare. Viteza de oxidare a hidrochinonei cu oxigenul dizolvat este mult mai mică decât cu peroxidul de hidrogen. În cazul procesului de oxidare a hidrochinonei cu oxigenul dizolvat, în urma interacțiunii cu ionii de Cu^{2+} se formează un compus complex cu raportul $[\text{Hch}]:[\text{CuOH}^+]=1:1$. Prezența ionului CuOH^+ contribuie la mărirea considerabilă a vitezei de oxidare, spre deosebire de vitezele mai mici în cazul oxidării necatalitice a substratului studiat. Mecanismul procesului de oxidare catalitică a hidrochinonei cu oxigenul este ion-molecular, ceea ce este nefavorabil pentru mediul acvatic, deoarece nu are loc procesul de autoepurare a acestuia. Mecanismul procesului de oxidare catalitică a Hch cu H_2O_2 este radicalic, ceea ce reprezintă un factor favorabil pentru mediului acvatic. Odată cu creșterea pH-ului crește și viteza de oxidare catalitică a Hch cu H_2O_2 în comparație cu oxigenul dizolvat. Acest fenomen este nefavorabil deoarece prezența Hch duce la micșorarea considerabilă a concentrației de H_2O_2 în mediu acvatic. La temperaturi mai joase deasemenea se observă micșorarea concentrației de H_2O_2 în cazul oxidării catalitice a substratului. Valorile rH-ului în sisteme-model, ce conțin Hch, ionii de Cu^{2+} , OD și H_2O_2 , denotă că în toate cazurile există tendința spre formarea stării redox a mediului acvatic, deoarece rH-ul în toate microcosmele este mai mic decât cel optim. Viteza de oxidare catalitică a Hch cu H_2O_2 este cu mult mai mare decât cea cu oxigenul dizolvat; odată cu creșterea pH-ului viteza de oxidare catalitică a Hch cu H_2O_2 este cu mult mai mare decât cea cu oxigenul dizolvat; cu micșorarea temperaturii crește și viteza de oxidare catalitică a Hch cu H_2O_2 . Toate acestea dovedesc că prezența Hch în sistemele acvatice este nefavorabilă [16].

În ceea ce privește starea ecochimică a corpurilor de apă în intervalul anilor 2001-2005, au fost monitorizate 3 obiecte acvatice – lacul Valea Morilor, râul Prut și fluviul Nistru. Calitatea apelor din lacul Valea Morilor a fost evaluată conform unor indicatori hidrochimici tradiționali, cum sunt temperatura, pH-ul, mineralizarea, cantitatea de oxigen dizolvat, CBO_5 , CCO . În afară de aceasta au fost obținute date noi despre conținutul în apă a substanțelor biogene și aportul substanțelor humice. După analiza valorilor pH-ului (7,9-9,1), apele din lacul Valea Morilor fac parte din categoria apelor poluate. Aceste valori ale pH-ului pot duce la apariția microflorei patogene și a altor factori de toxicitate. Valorile mineralizării (733-1472 mg/L) denotă o variație a calității apei de la ape dulci la ape cu mineralizare înaltă. După conținutul oxigenului

dizolvat în apă (4,1-29,8 mgO₂/L) și după valorile consumului biochimic de oxigen (0,8-21,4 mgO₂/L) apele din Valea Morilor fac parte din categoria apelor poluate, având clasa de calitate 1V, iar după gradul de saturare a apei cu oxigen (37-285%) – fac parte din categoria apelor poluate (clasa de calitate 1V) și puternic poluate (clasa de calitate V). Deci, acești parametri denotă o variație a calității apei de la poluată la puternic poluată. Valorile oxidabilității permanganatometrice variază în limitele 2,88–42,5 mgO/L, iar a celei bicromatice - în limitele 14–49 mgO/L, ceea ce confirmă o poluare mai intensă a apelor cu substanțe humice. Calitatea apelor din lacul Valea Morilor este nesatisfăcătoare și este supusă impactului antropogen sporit. Procesele de autoepurare radicalică în lac decurg destul de lent, în perioada rece a anului, și mai energic în perioada caldă, îndeosebi primăvara. Acest fapt se datorează temperaturilor joase a apei, proceselor vitale lente ale organismelor și plantelor acvatice, intensității mici a radiațiilor solare, etc. - pentru perioada rece a anului și intensificarea proceselor de autoepurare radicalică odată cu creșterea temperaturii și intensității iradierii solare [17].

Starea ecochimică a râului Prut a fost determinată în cadrul mai multor expediții ecochimice, organizate de domnul academician Gheorghe Duca, la care, în afară de cercetători științifici, au participat elevi și studenți de la facultate. Rezultatele denotă că starea ecochimică a râului în această perioadă, pe segmentul de la s. Criva până la s. Valea Rusului, a fost satisfăcătoare. În probele din apă a râului s-a înregistrat peroxidul de hidrogen în cantități $1,1 \cdot 10^{-7}$ – $5,0 \cdot 10^{-7}$ M. Situația se înrăutățește în regiunea s. Gherman – Medeleni, unde peroxidul de hidrogen nu a fost depistat, concentrațiile substanțelor reducătoare variind în diapazonul $5,3 \cdot 10^{-7}$ – $7,3 \cdot 10^{-7}$ M, ceea ce caracterizează înrăutățirea stării redox a apei.

Monitorizarea compoziției chimice a apelor fluviului Nistru la fel, a fost realizată în cadrul multiplelor expediții ecologice. S-a depistat că reglarea debitului cu fluxurile reci ale apelor din rezervorul-tampon de la s. Naslavcea puternic influențează regimul termic al râului, aceasta influență fiind observată până la rezervorul de la or. Dubăsari (secțiunea s. Erjovo). Conform rezultatelor obținute în lunile august-septembrie ale anului 2005 temperatura apelor Nistrului varia în limitele 18-23⁰C cu valorile minime în aval de barajul – tampon de la Naslavcea. În punctul de prelevare de la Naslavcea au fost depistate și valorile cele mai mici ale parametrilor pH și Eh. Valorile durității totale a apelor se schimbau în limite mici și constituiau 3,10–3,95 mmol/L cu tendință spre o micșorare în punctul în aval de barajul de la Dubăsari [18].

Mineralizarea apelor pe porțiunea studiată varia în limitele 258-360 mg/L. După raportul dintre conținutul de anioni și cationi aceste ape pot fi clasificate fiind de clasa hidrogenocarbonată, grupa Ca, de tip II. Pe parcursul fluviului conținutul total al ionilor principali avea o ușoară tendință spre majorare. Acest fenomen a fost caracteristic preponderent pentru hidrogenocarbonați, conținutul altor ioni varia neesențial [19].

În lunile iulie și septembrie în secțiunea s. Naslavcea, în aval de baraj, a fost înregistrată micșorarea evidentă a gradului de saturație a apelor cu oxigenul dizolvat de până la 63–64%. Mai jos de această secțiune regimul de oxigen a fost favorabil.

Parametrul CBO_5 , ce determină prezența substanțelor organice ușor degradabile pe cale biochimică, avea valorile majorate pe toată porțiunea studiată a Nistrului. Creșterea valorii parametrului se observa pe secțiunile or. Otaci, or. Soroca și s. Cocieri. În perioada cercetărilor, în apele Nistrului, dinspre teritoriul Ucrainei pătrundeau mase de ape cu conținut sporit de substanțe organice, cantitatea cărora este prezentată de parametrul CCO_{Cr} . Acest parametru varia în limitele 11,0–43,0 mgO/L. Capacitatea de autoepurare a apelor în aval de s. Naslavcea se caracteriza ca una scăzută. În perioada de vară poluarea mai avansată a apelor după acest parametru se înregistra pe secțiunile or. Soroca și s. Erjovo ($CCO_{Cr}=29,0-55,0$ mgO/L). Pe parcursul cercetărilor s-a observat poluarea fluviului cu azot amoniacal și azot nitric. Cantitățile acestor forme de azot depășeau CLA după criteriul toxicității pentru ihtiofaună (0,5 mg NH_4^+ /L și 0,08 mg NO_2^- /L). În luna aprilie apele cu conținut sporit al ionilor NH_4^+ se înregistrau pe secțiunea s. Naslavcea în locul pătrunderii apelor de pe teritoriul Ucrainei. În luna iulie pe secțiunea or. Soroca conținutul ionilor NH_4^+ constituia 1,26 mg/L și în acest caz a fost un pericol real pentru activitatea vitală a peștilor. Pe porțiunea râului dintre s. Naslavcea și s. Erjovo, în luna mai, au fost depistate cantități sporite de nitriți, care depășeau CLA. Aceeași situație a fost înregistrată și în lunile iunie și iulie în secțiunile or. Dubăsari, s. Erjovo, s. Cocieri, iar pe secțiunea or. Soroca conținutul de nitriți a fost mai mare decât concentrațiile limite admisibile pe parcursul întregii perioade de investigare. Situația ecologică nefavorabilă a apelor a fost înregistrată și după conținutul formelor minerale de fosfor în probele investigate. Conținutul ionilor de fosfat permanent depășea concentrația limită admisibilă după criteriul ecologic (0,05 mg PO_4^{3-} /L). Fosfații reprezintă un factor de bază ce determină eutrofizarea rezervoarelor de ape naturale prin contribuția la schimbarea statutului trofic ale acestora. Cantități sporite ale fosforului mineral se depistau în apele Nistrului în secțiunea s. Naslavcea. Pe porțiunea cercetată apele se mai îmbogățeau cu ioni fosfat.

În apele fluviului au fost prezente și metale grele – fier, cupru, zinc, mangan. Concentrațiile fierului, cuprului și a zincului nu depășeau CLA după criteriul de utilizare a apelor în scopuri economice, dar conținutul lor a fost mai mare decât CLA după criteriul toxicologic pentru dezvoltarea peștilor. Pe toată porțiunea cercetată a Nistrului a fost depistat mangan având concentrațiile 0,1-0,4 mg/L, ceea ce reprezintă 10-40 CLA după criteriul de toxicitate pentru dezvoltarea peștilor. De pe teritoriul Ucrainei în fluviu pătrundea mangan în concentrații de 0,1-0,3 mg/L [20].

Apele Nistrului erau poluate cu substanțe fenolice. Concentrația fenolilor în probele de apă pe secțiunea s. Naslavcea constituia 0,010–0,047 mg/L, ceea ce depășea concentrațiile limite admisibile de 10–47 de ori. Prezența fenolilor a fost înregistrată până la or. Dubăsari.

Calitatea joasă a apelor Nistrului, ce pătrund din rezervorul de acumulare de la Naslavcea este confirmată nu numai prin intermediul parametrilor hidrochimici tradiționali, dar și prin analiza stării redox a apelor. Este nevoie de menționat că parametrii hidrochimici tradiționali nu pot caracteriza valoarea biologică a apelor, ci numai starea chimică a acestora. Parametrii cinetici, așa cum sunt conținutul de peroxid

de hidrogen și de substanțe reducătoare de natura peroxidazică oferă posibilitate de a preveni înrăutățirea stării biologice a apelor și apariția factorilor de toxicitate ale acestora pentru supraviețuirea hidrobionților. Pentru apele Nistrului este caracteristică schimbarea stării redox de la oxidantă nestabilă în luna mai până la reducătoare în perioada lunilor iunie–septembrie. Aceasta schimbare poate avea mai multe consecințe negative, printre care pot fi enumerate următoarele: toxicitatea mediului acvatic în raport cu organismele aerobe, aflate în perioada de creștere sau cu microorganismele care efectuează un schimb intens de apă cu mediul extern, este legată de impactul unui sau a mai multor factori de redox toxicitate pentru hidrobionții, precum ar fi acțiunea toxică nemijlocită a reducătorilor, care se manifestă prin blocarea centrelor active ale fermenților redox, dereglarea echilibrului redox intercelular etc; transferarea cuprului într-o formă biologică inaccesibilă și, prin urmare, apariția sistemelor fermentative cu defecte; lipsa în mediul acvatic a peroxidului de hidrogen în timpul dezvoltării inițiale a organismelor acvatice; reducerea capacității de autoepurare a mediului acvatic și sporirea posibilităților de acumulare a substanțelor toxice, care puteau fi oxidate în cazul prezenței peroxidului de hidrogen; crearea condițiilor favorabile pentru dezvoltarea microflorei patogene [21-23].

Proiecte internaționale realizate în perioada anilor 2005-2009

Fondatorul laboratorului academicianul Gheorghe Duca prin motivare argumentată a contribuit la realizarea, în perioada anilor 2005-2009, a mai multor proiecte științifice naționale și internaționale, printre care se evidențiază cele trei proiecte internaționale:

- Proiectul „The Study of Redox Conditions in the Dniester River”, finanțat CRDF/MRDA, conducător dr., conf. univ. V. Gladchi (2005-2006);
- Proiectul „Procese redox catalitice chimice și fotochimice cu participarea compușilor complecși ai fierului trivalent cu liganzi organici și rolul acestora în procese de autoepurare a sistemelor acvatice naturale” din cadrul Proiectelor și Programelor Internaționale de cofinanțare (RFFI-Moldova), conducător dr., cerc. șt. coord. L. Romanciuc (2006-2007);
- Proiectul „Fotodegradarea substanțelor organice în sistemele acvatice modelate și apele naturale”, din cadrul Proiectelor și Programelor Internaționale de cofinanțare (RFFI-Moldova), conducător acad. Gh. Duca (2008-2009).

În cadrul acestor proiecte au fost obținute mai multe rezultate relevante, care au contribuit la suplینirea informației în ceea ce privește starea redox a apelor, termen propus și dezvoltat de academicianul Gh. Duca, dar și legitățile de transformare fotochimică a poluanților în mediul acvatic și influența unor astfel de procese asupra stării ecochimice a apelor.

Proiectul științific internațional privind studiul condițiilor redox a apelor din fluviul Nistru a fost realizat în colaborare cu partenerii din SUA sub conducerea domnului profesor Greg Cutter de la Departamentul de Științe ale Oceanului, Pământului și Atmosferei, Old Dominion University, Norfolk. Pentru realizarea cercetărilor, în perioada anilor 2005 –2006 pe lungimea fluviului au fost alese 6 puncte de captare a probelor dispuse în următoarea ordine: punctul de captare 1 – la nord de s. Naslavcea, cu 10 m mai jos de barajul rezervorului tampon; 2 – s. Mereșeuca, la kilometrul al 18-lea de la barajul rezervorului tampon; 3 – s. Cosăuți, la kilometrul al 87-lea de la barajul rezervorului tampon; 4 – s. Boșernița, la kilometrul al 145-lea de la Naslavcea; 5 – or. Dubăsari, înainte de barajul bazinului de acumulare Dubăsari, la kilometrul al 309-lea de la Naslavcea; 6 – 100 m mai jos de barajul bazinului de acumulare Dubăsari (310 km de la punctul de captare 1). În perioada investigațiilor au fost realizate 8 expediții hidrochimice.



Fig.1. Puncte de prelevare a probelor:
 1. rezervorul-tampon 2. s. Mereșeuca
 (150 m în aval de baraj) 3. s. Cosăuți
 de la Naslavcea 4. s. Boșernița
 5. Dubăsari (mai sus de baraj)
 6. Dubasari (100 m în aval de baraj)

Probele de apă au fost prelevate din orizontul de la suprafață. S-au măsurat parametrii hidrochimici tradiționali și componenții chimici, care influențează starea redox a apelor râului.

Cercetările efectuate pe sectorul Naslavcea, aval de barajul de la rezervorul-tampon – aval barajului de la Dubăsari, oferă posibilitate de a concluziona următoarele. În anii 2005-2006, mai jos de rezervorul tampon al nodului hidrotehnic Dnestrovsc, se vărsau ape de tip hidrocarbonatice, hidrocarbonat-sulfatice ale grupei calciului sau magneziului. Mineralizarea pe întreaga durată analizată a variat în domeniul de valori 257-417 mg/L, duritatea de la 3,5 până la 4,8 mg-echiv/L, compoziția ionică a fost instabilă pe durata anului. Apele deversate din rezervorul tampon, în cea mai mare parte, contribuiau la stabilirea mineralizării, durității și instabilității compoziției ionice a apelor nistrene pe tot segmentul ulterior. A fost stabilită o corelare strânsă dintre mineralizarea apelor în Naslavcea și în celelalte puncte de captare (tab. 1) [24].

După indicatorul rH, apele nistrene se caracterizau prin instabilitate, atât pe lungimea râului, cât și în diferite anotimpuri. Starea redox se schimba de la reducătoare spre oxidantă. După raportul dintre oxidanți și reducători din apă, ea se caracteriza ca neutră în Naslavcea, vara și primăvara în Cosăuți, toamna și primăvara în Boșernița și Dubăsari (mai sus și mai jos de baraj). În Mereșeuca valorile acestui indicator indicau dominanța proceselor reducătoare.

*Ecuatiile de corelare în pereche a mineralizării apelor nistrene
în diverse punctele de prelevare*

<i>Punctele de prelevare</i>	<i>Expresia ecuației de corelare</i>	<i>Coeфициentul de corelare Pearson</i>
Naslavcea-Mereșeuca,	$0,872 \cdot X + 31,525$, unde X – mineralizarea apelor la Naslavcea	0,78
Naslavcea-Cosăuți	$0,7905 \cdot X + 64,725$, unde X – mineralizarea apelor la Naslavcea	0,92
Naslavcea-Boșernița	$0,651 \cdot X + 109,6$, unde X – mineralizarea apelor la Naslavcea	0,82
Naslavcea-Dubăsări, amonte	$0,958 \cdot X + 1,343$, unde X – mineralizarea apelor la Naslavcea	0,91
Mereșeuca- Cosăuți	$0,9607 \cdot X + 21,0$, unde X – mineralizarea apelor la Mereșeuca	0,93
Cosăuți - Boșernița	$0,982 \cdot X + 8,55$, unde X – mineralizarea apelor la Cosăuți	0,94
Boșernița-Dubăsari, amonte	$0,806 \cdot X + 49,72$, unde X – mineralizarea apelor la Boșernița	0,98

Pentru apele Nistrului este caracteristică schimbarea sezonieră a stării redox. Tendința generală pentru perioada de toamnă-primăvară este descreșterea concentrației peroxidului de hidrogen și crearea stării instabile sau chiar cvasi-reducătoare a apelor din punct de vedere a echilibrului echivalenților redox – a peroxidului de hidrogen și a reducătorilor de tip peroxidazic. În perioada de vară conținutul peroxidului de hidrogen în apă crește, astfel că în luna iunie 2006 valoarea H_2O_2 a fost de ordinul $10^{-6}M$. Creșterea, însă, este înregistrată doar pentru sectorul Naslavcea-Cosăuți, pe când pentru sectorul Boșernița-Dubăsari aval peroxidul de hidrogen a fost lipsă. Majorarea din luna iunie este urmată de o descreștere de practic cu un ordin în luna august 2006. Diminuarea concentrației H_2O_2 de la septembrie spre noiembrie, precum și de la iunie spre august, lipsa lui în luna martie, poate fi explicată prin aceea că pe de o parte, scade activitatea fotosintetică, iar rolul dominant în formarea H_2O_2 în apele naturale îl are radiația solară (sub acțiunea căreia se formează radicalul anion superoxid O_2^- , precursorul H_2O_2). Pe de altă parte, scade temperatura apelor (în cazul lunilor de toamnă), care este unul din parametrii fizico-chimici ce influențează viteza proceselor redox-catalitice. Valorile concentrațiilor de H_2O_2 înregistrate au fost preponderent de ordinul $10^{-7}M$, valoare insuficientă pentru realizarea eficientă a proceselor de autoepurare chimică a apelor. Punctul cu stare instabilă sau reducătoare continuu a apelor reprezintă Boșernița, care face parte din sectorul de acumulare a apelor până la barajul Dubăsari. Pe lângă Boșernița, poate fi nominalizat și punctul de captare Dubăsari aval. Din cele șapte măsurări a stării redox în acest punct, trei dintre ele au indicat la situația nefavorabilă a apelor după conținutul peroxidului de hidrogen în probele de apă. În perioada de vară în apele Nistrului efectiv se desfășoară procesele de autoprificare chimică cu participarea radicalilor OH, care ameliorau procesul de poluare

a apelor [25]. Pe porțiunea cercetată au fost calculați următoarele corelații și coeficienții de corelație și stabilite ecuațiile matematice ale legăturii între agenții redox (tab. 2).

Tabelul 2

Relațiile de corelare dintre parametrii redox și coeficienții de corelare

Variabilele corelate	Ecuația de predicție a relației dintre variabile	Coeficientul de corelare Pearson
Naslavcea		
$[H_2O_2] = frH$	$[H_2O_2] = 1,45 \cdot 10^{-6} \cdot rH - 3,94 \cdot 10^{-5}$	0,7
$[H_2O_2] = f(CBO)$	$[H_2O_2] = 6,68 \cdot 10^{-7} \cdot CBO - 6,24 \cdot 10^{-7}$	0,7
$[H_2O_2] = f(\%O_2)$	$[H_2O_2] = 4,23 \cdot 10^{-8} \cdot (\%O_2) - 3,43 \cdot 10^{-6}$	0,4
$rH = f[PO_4^{3-}]$	$rH = 1,20 \cdot [PO_4^{3-}] + 26,55$	0,4
$rH = f(\%O_2)$	$rH = 0,01 \cdot (\%O_2) + 26,00$	0,6
$[NO_2^-] = f[O_2]$	$[NO_2^-] = 0,002 \cdot [O_2] + 0,008$	0,3
$CBO = f[O_2]$	$CBO = 0,259 \cdot [O_2] + 1,164$	0,6
Mereșeuca		
$CBO = f[O_2]$	$CBO = 0,49 \cdot [O_2] - 2,345$	0,7
$[NO_2^-] = f[O_2]$	$[NO_2^-] = 0,003 \cdot [O_2] - 3,49 \cdot 10^{-6}$	0,4
Boșernița		
$rH = f(\%O_2)$	$rH = 0,02 \cdot (\%O_2) + 26,09$	0,5
$rH = f(pH)$	$rH = 1,76 \cdot pH + 14,17$	0,9
$[H_2O_2] = f(\%O_2)$	$[H_2O_2] = 1,73 \cdot 10^{-8} \cdot (\%O_2) - 1,54 \cdot 10^{-6}$	0,8
$[NO_2^-] = f[O_2]$	$[NO_2^-] = 0,002 \cdot [O_2] + 0,002$	0,5
Cosăuți		
$[H_2O_2] = f(CBO)$	$[H_2O_2] = 2,24 \cdot 10^{-7} \cdot CBO + 2,66 \cdot 10^{-7}$	0,5
$[H_2O_2] = f(\%O_2)$	$[H_2O_2] = 9,13 \cdot 10^{-9} \cdot (\%O_2) - 1,39 \cdot 10^{-7}$	0,4
$rH = f[NO_2^-]$	$rH = 9,99 \cdot [NO_2^-] + 27,75$	0,6
$rH = f[O_2]$	$rH = 0,06 \cdot [O_2] + 27,72$	0,6
$CBO = f[O_2]$	$CBO = 0,16 \cdot [O_2] + 1,26$	0,3
Dubăsari, amonte de baraj		
$CBO = f[O_2]$	$CBO = 0,63 \cdot [O_2] - 2,303$	0,7
$[NO_2^-] = f[O_2]$	$[NO_2^-] = 0,003 \cdot [O_2] - 0,0008$	0,3
Dubăsari, aval de baraj		
$rH = f(pH)$	$rH = 2,16 \cdot pH + 9,13$	0,5
$rH = f[O_2]$	$rH = 0,38 \cdot [O_2] + 22,75$	0,4

Rezultatele obținute au scos în evidență faptul că apele Nistrului continuă să fie poluate cu substanțe reducătoare care diminuează conținutul peroxidului de hidrogen în bazinul acvatic, ceea ce crează condiții pentru formarea stării reducătoare a ecosistemelor acvatice – stare nefavorabilă pentru hidrobionți. Deprecierea calității apelor Nistrului are la bază atât gradul ridicat de poluare al afluenților și a apelor menajere deversate din localitățile riverane, cât și deversările de ape acumulate în bazinele de acumulare de până la barajul Naslavcea și Dubăsari [26].

Celelalte două proiecte internaționale care au fost realizate în cadrul Programului bilateral cu Rusia RFFI-Moldova, au fost realizate în colaborare cu partenerii de la Institutul de Cetică Chimică și Combustie al Filialei Siberiene a Academiei de Științe din Rusia, Novosibirsk, sub conducerea profesorului Victor Pliusnin. Obiectivul de bază ale acestora a constat în elucidarea legităților de fotooxidare a poluanților în mediul acvatic și rolul diverselor forme ale fierului în calitate de catalizator în astfel de procese. În calitate de poluanți au fost studiate pesticidele DDT, DDE, hexaclorciclohexan (HCCH), deltametrina (DM) și fenvalerat (FV).

Studiul procesului de autoepurare chimică a mediului acvatic în prezența pesticidelor DDT și DDE după așa parametrul cinetic ca capacitatea de inhibiție a sistemului. Și concentrația staționară a radicalilor OH, a demonstrat că ele afectează procesele de autoepurare și nu se includ în grupul substanțelor poluante care manifestă efecte pozitive în procesul de autoepurare. Efectele pesticidelor DDT și DDE sunt similare, diferă însă nivelul de impact asupra proceselor de inhibare a reacțiilor radicalice (tab. 3).

Tabelul 3

Parametrii cinetici de autopurificare a mediului acvatic la diverse concentrații a DDT și DDE. $[PNDMA]_0=2 \cdot 10^{-5} M$; $[H_2O_2]_{sol}=1 \cdot 10^{-3} M$, pH 7, $t=20^{\circ}C$

$[DDT] \cdot 10^5 M$	$\sum k_i [S_i] \cdot 10^{-6} s^{-1}$	$[OH \cdot] \cdot 10^{17} M$	$[DDE] \cdot 10^5 M$	$\sum k_i [S_i] \cdot 10^{-6} s^{-1}$	$[OH \cdot] \cdot 10^{19} M$
0,5	2,6	15,0	0,5	1,9	4,4
1,0	5,2	4,0	1,0	1,9	4,4
1,5	3,4	3,7	1,5	1,2	3,3
2,0	7,5	1,0	2,0	0,9	4,4

În prezența ionilor de Fe(III) are loc formarea compușilor complecși care manifestă proprietăți mai reduse de inhibare a proceselor de autoepurare chimică prin intermediul radicalilor liberi OH a mediului acvatic, în comparație cu pesticidele necomplexate. Tendința rămâne aceeași, indicii se păstrează în limitele apelor poluate, și totuși, valorile capacității de inhibiție a amestecului pesticid, DDT și DDE, cu ionii Fe(III) fiind mai mici. Este important de menționat că în prezența pesticidului DDT se înregistrează apariția unei cantități suplimentare de radicali OH ceea ce nu se observă în prezența DDE, care captează mult mai energic radicalii liberi OH manifestând astfel toxicitate mai avansată [27].

Cercetarea proceselor de fotodegradare a pesticidelor DDT și DDE în prezența adausului de Fe(III) și a hidroxiacizilor și în sistemul model lipsit de aceste substanțe, au arătat diferența în produsele de degradare. Ca rezultat se observă neconcordanță în proprietatea de inhibare a procesului de autoepurare și concentrația staționară a radicalilor OH, a căror conținut crește. Nu se exclude formarea compușilor, la interacțiune ionilor de Fe(III) cu hidroxiacidul, care în continuare are efect dublu: primul, de a interacționa cu DDT și DDE formând produs care la iradiere generează alt tip de radicali, nu radicali OH, iar cel de-al doilea, de a produce radicali OH la fotoliză.

Totalitatea parametrilor cinetici analizați în sistemele „populate” de pesticidele

DDT și DDE au scos la suprafață caracterul mai persistent și capacitatea de a fi supus mai greu transformărilor, pentru DDE.

Hexaclorciclohexan (HCCH), spre deosebire de pesticidele DDT și DDE, are o influență pozitivă în desfășurarea proceselor de autoepurare radicalică a sistemelor acvatice, deoarece el este un generator efectiv de radicali OH. În prezența HCCH concentrația staționară de radicali OH în sistemele model variază în diapazonul 10^{-16} M, ceea ce este favorabil pentru desfășurarea proceselor radicalice. Capacitatea de inhibiție în acest caz variază în limitele $(4,61-0,13) \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$, ceea ce este caracteristic pentru apele aflate în stare normală (tab. 4).

Tabelul 4

Parametrii cinetici a procesului de decolorare a colorantului PNDMA în prezența diferitor cantități de HCCH.

pH 7, $t=20^\circ\text{C}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]=\text{const}=10^{-3}\text{M}$, $[\text{PNDMA}]_0=1,05 \cdot 10^{-5}\text{M}$

$[\text{HCCH}] \cdot 10^5$, M	$W_0 \cdot 10^8$ $\text{M} \cdot \text{s}^{-1}$	$W_i \cdot 10^{11}$ $\text{M} \cdot \text{s}^{-1}$	$\sum K_i[S_i] \cdot 10^{-5}$, s^{-1}	$[\text{OH}] \cdot 10^{16}$, M
0.5	1.3	0.14	4.61	0.03
1.0	1.4	0.14	1.21	0.12
1.5	1.5	0.37	0.18	2.05
2.0	1.5	0.61	0.13	4.65
2.5	1.4	1.10	0.49	2.25

Așadar, HCCH joacă un rol duabil în sistemele acvatice. Pe de o parte, prezența acestuia contribuie la realizarea mai eficientă a proceselor de autoepurare chimică cu participarea radicalilor OH. Iar pe de altă parte, acest pesticid are o capacitate de bioacumulare avansată, fapt care îl face extrem de periculos pentru hidrobionți și desfășurarea transformărilor metabolice în organismele vii.

Pentru a compara influența DM și FV asupra proceselor de autoepurare radicalică a mediului acvatic au fost modelate sisteme similare și determinați parametrii cinetici. Rezultatele obținute denotă că influența pesticidelor are un caracter similar, totuși, în comportamentul acestora se evidențiază și deosebiri. Capacitatea de inhibiție în ambele sisteme se micșorează, fiind încadrată între $7,3 \cdot 10^6 - 1,3 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$, ceea ce indică un grad avansat de poluare a mediului acvatic. În cazul FV tendința de micșorare a parametrului este mai evidențiată. Rezultă că FV participă mai intensiv în procesele de autoepurare cu participarea radicalilor OH. Așadar, prezența în sistemele acvatice a pesticidelor fenvaleratului și a deltametrinei are un efect duabil. Pe de o parte ele posedă proprietăți de generare a radicalilor liberi în mediu grație structurii chimice, iar pe de altă parte, prezența acestora are un efect toxic pentru hidrobionți [28].

Participarea în Programul de Stat "Cercetări științifice și de management ale calității apelor", conducătorul programului – academicianul Gheorghe Duca

Programul de Stat condus de academicianul Gheorghe Duca „Cercetări științifice și de management ale calității apelor”, care a demarat la 1 ianuarie 2009, a avut ca scop crearea bazei legislative, științifico-metodologice, cadastrale și tehnologice pentru

valorificarea durabilă și managementul resurselor acvatice, aprovizionarea cu apă potabilă, implementarea tehnologiilor moderne de tratare, epurare, reutilizare a apelor reziduale și irigare [29-32].

Pe parcursul anilor 2009-2012 echipa de cercetători din cadrul LCȘ Chimie ecologică a realizat proiectul *Rolul afluenților asupra formării compoziției chimice a apelor fluviului Nistru și Studiul calității apei izvoarelor/cișmelelor din bazinul Nistrului ca surse de alimentare cu apă și pentru irigare* care a fost câștigat în cadrul Programului de Stat *”Cercetări științifice și de management ale calității apelor”*, sub conducerea academicianului Gheorghe Duca. La realizarea proiectului au participat G. Duca, dr. hab., prof. univ., acad., V. Gladchi, dr., conf. univ., N. Goreaceva, dr., cerc. șt. coord., E. Bunduchi, dr., conf. univ., L. Romanciuc, dr., cerce. șt. sup., Lis A., cerc. șt. Scopul principal al proiectului a constat în evaluarea gradului de influență al afluenților asupra maselor de apă ale Nistrului. Obiectele de studiu a fost prezentat de fluviul Nistru, precum și cei mai mari afluenți de pe malul drept ale acestuia – Răut, Ichel, Bâc, Botna. Cercetările realizate au inclus observații, în câmp asupra debitului și compoziției chimice a afluenților Nistrului, râurilor Răut, Ichel, Bâc și Botna la gurile de vărsare, precum și compoziția chimică a apelor fluviului Nistru în amonte și aval de afluenți. În rezultatul realizării proiectului au fost evidențiate următoarele rezultate.

Apele afluenților din dreapta Nistrului la gurile de vărsare pot fi caracterizate ca fiind cu mineralizare sporită și duritate totală avansată. Valorile medii ale conținutului ionilor principali au variat nesemnificativ de la 892 mg/L până la 1039 mg/L. Variațiile conținutului ionilor principali pe parcursul anilor au fost neînsemnate pentru toți afluenții, cu excepția r. Botna, apele căruia aveau fluctuații considerabile ale mineralizării (Tab. 5). Apele r. Răut și Ichel se caracterizau cu indexul hidrochimic corespunzător - C^{Mg}_{II} și C^{Mg}_{III} . În apele r. Bâc dintre anioni, la fel, dominau ionii hidrogenocarbonați, iar cationii $Na^{+}+K^{+}$, Ca^{2+} , Mg^{2+} au fost prezenți în cantități foarte apropiate [33]. Apele r. Botna au fost de clasa hidrogenocarbonaților și clorurilor, grupa magneziului și tipul III.

Tabelul 5

Conținutul mediu al ionilor principali (Σi) și duritatea totală ($D_{tot.}$) a apelor afluenților din dreapta Nistrului în perioada anilor 2009-2012

Afluent	$D_{tot.}$, mmol/L	Ionii, mg/L						Σi , mg/L
		Ca^{2+}	Mg^{2+}	$Na^{+}+K^{+}$	HCO_3^{-}	SO_4^{2-}	Cl^{-}	
Răut	10.9	67.8	91.5	76.9	486	171	88.6	982
Ichel	11.6	78	92.7	33.9	446	161	80.4	892
Bâc	8.3	87	48.3	118	426	147	107	934
Botna	11.9	74.6	100	101	368	144	251	1039

Pentru r. Răut, Ichel și Botna a fost identificată o dependență liniară bine determinată dintre conținutul ionilor hidrogenocarbonat și conținutul total al ionilor principali. În apele acestor afluenți s-a observat o tendință vădită de creștere a concentrației ionilor Cl^- , SO_4^{2-} , ionilor metalelor alcaline ($Na^+ + K^+$) în cazul majorării mineralizării. Pentru apele r. Bâc nu a fost depistată nicio corelare.

Duritatea totală medie a apelor r. Răut, Ichel și Botna constituia 11,0-11,9 mmol/L, iar a Bâcului - 8,3 mmol/L. Pentru cei trei afluenți valorile durității sunt preponderent condiționate de prezența sărurilor de magneziu, iar în cazul r. Bâc aportul sărurilor de calciu și magneziu în duritatea totală a fost aproximativ egal.

Dinamica mineralizării apelor r. Răut, Ichel și Bâc pe parcursul anului a fost asemănătoare și devia nesemnificativ de la valorile medii anuale. În apele r. Botna conținutul sumar al ionilor principali varia într-un diapazon mai larg.

Pentru apele r. Botna a fost înregistrată scăderea bruscă a valorilor mineralizării și durității totale în cazurile apelor mari de pe Nistru și pătrunderea acestora în gura de vărsare a afluentului.

Pentru apele r. Răut a fost depistată o corelare bună dintre mineralizarea și debitul apei (Fig. 2), iar pentru r. Ichel și Botna aceasta dependență are un grad de corelare slab.

Cercetările ce țin de echilibrul acido-bazic al apelor și capacitatea de tamponare ale acestora (după *Van-Slaic*) nu au indicat la pericolul de acidifiere. Pentru toate râurile cercetate este caracteristică stabilitatea relației $Alk > Acid$, indicatorul capacității de tamponare nu a depășit valorile alcalinității. Cu toate acestea, în probele de apă din r. Bâc s-a depistat un conținut sporit al bioxidului de carbon, fapt ce indică la poluarea intensivă cu substanțele organice și decurgerea cu viteze mari a proceselor de oxidare ale acestora. Conținutul de CO_2 la gura de vărsare ale acestuia în Nistru varia între 4,9 și 32,6 mg/L, media fiind de 12,13 mg/L. În acest râu valorile pH-ului apelor a fost permanent mai mici în comparație cu alți afluenți ai Nistrului (Tab.6).

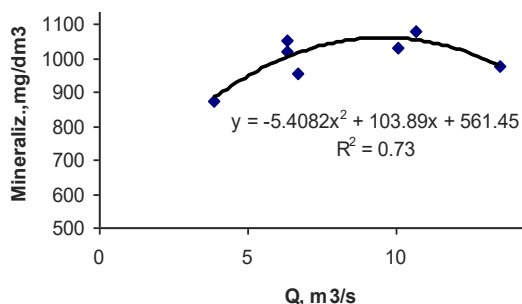


Fig. 2. Corelarea dintre valorile mineralizării și debitul apei în r. Răut

Tabelul 6

Parametrii medii a echilibrului acido-bazic și capacitatea de tamponare (β) a apelor

Locul	pH	HCO_3^-	Acid	Alk.	β	pK	$K \cdot 10^7$	CO_2 mg/L
		mmol-equiv/L						
Răut	8,4	8,33	0,21	8,33	0,44	6,88	1,54	3,48
Ichel	8,2	7,52	0,23	7,52	0,51	6,76	1,92	5,12
Bâc	7,8	7,18	0,61	7,18	0,91	6,56	3,24	12,13
Botna	8,4	6,15	0,16	6,15	0,36	7,18	0,83	2,18

Conținutul de oxigen în apele afluenților studiați și gradul de saturație a apelor cu oxigen (G.S.) pe parcursul perioadei de investigație a suferit variații esențiale. Cea mai favorabilă situație a fost înregistrată la gura de vărsare a r. Răut, unde saturația cu oxigen a apelor s-a menținut favorabilă, cu excepția unei situații când acest parametru a coborât până la 61,7%.

În gurile de vărsare ale r. Ichel și r. Botna regimul de oxigen a fost instabil, variind de la situațiile cu deficit în oxigen (G.S. 45,4-69,6%) până la suprasaturație (G.S. 128-168%). La gura de vărsare a r. Bâc regimul de oxigen a fost nefavorabil pe toată perioada de monitorizare, gradul de saturație nu depășea mai mult de 69%, iar deseori oxigenul dizolvat lipsea în apă.

Apele afluenților studiați în secțiunile de vărsare în Nistru sunt poluate considerabil cu substanțe organice și biogene. Valorile medii ale substanței organice (S.O.), care au fost determinate cu ajutorul indicatorului CCO_{Cr} , constituie 24,2 mg O/L în Răut, 29,0 mg O/L în Botna, 43,5 mg O/L în Ichel și 40,2 mg O/L în Bâc. Valorile maxime au fost înregistrate în apele r. Ichel – 126,0 mg O/L.

Raportul dintre parametrii CCO_{Mn} și CCO_{Cr} denotă că apele afluenților conțin între 18-24% substanțe humice. Pentru toți afluenții sunt caracteristice valori sporite ale parametrului CBO_5 , care caracterizează substanțele organice biodegradabile [34]. Cele mai mari valori ale parametrului au fost înregistrate în apele r. Bâc, unde valorile CBO_5 variaua între 5,0 și 34,0 mgO₂/L (Tab.7). În medie, în apele r. Bâc ponderea substanței organice proaspăt formate în totalitatea substanțelor organice constituie 41%. În apele r. Ichel această pondere este cea mai mică - 18%, iar în apele r. Răut și r. Botna conținutul substanțelor organice degradabile biochimic constituie respectiv 25% și 28% (Tab.7).

Analiza rezultatelor determinărilor pentru apele din r. Răut a scos în evidență o corelare strânsă dintre parametrii CCO_{Cr} și CCO_{Mn} ($r=0,97$) și o corelare mai mică între parametrii CCO_{Cr} și debitul apei în secțiunea de prelevare ($r=0,77$). Pentru apele r. Ichel au fost evidențiate corelări dintre parametrii CCO_{Mn} și debitul apelor ($r=0,97$) și CCO_{Cr} și debitul apelor ($r=0,91$).

Tabelul 7

Conținutul mediu a substanțelor organice în apele afluenților fl. Nistru

râu	CCO_{Cr}	CCO_{Mn}	CBO_5 mgO ₂ /L	$\frac{CBO_5}{CCO_{Cr}}$	N- NH ₄ ⁺	N- NO ₂ ⁻	N- NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻
	mgO/L				mg/L			
Răut	24.2	5.1	4.4	0.3	0.5	0.04	2.7	2.6
Ichel	43.5	7.9	7.8	0.2	0.9	0.08	2.8	2.3
Bâc	40.2	8.4	16.0	0.4	12.5	0.06	2.2	9.1
Botna	29	7.0	7.1	0.3	0.3	0.07	2.2	2.1

Elementele biogene permanente au fost prezente în apele tuturor afluenților. În foarte rare cazuri în apele r. Botna lipsea azotul amoniacal și ionii nitrit. Cel mai avansat grad de poluare a apelor cu azot amoniacal a fost înregistrat în gurile de vărsare ale r. Ichel și Bâc, cu valorile medii corespunzătoare 0,91 mgN-NH₄⁺/L și 12,54 mgN-

NH_4^+ /L. Conținutul minim al acestei forme a azotului în apele r. Bâc depășeade 1,6 ori concentrația limită admisibilă, iar valorile maxime depășeau de 11,6 ori CLA. Apele afluenților Nistrului conțineau o cantitate mare de fosfați. Valorile medii ale acestui parametru au constituit: pentru apele r. Botna 2,12 mg/L, pentru r. Ichel – 2,39 mg/L, r. Răut 2,64 mg/L, r. Bâc – 9,15 mg/L. Pentru apele r. Ichel și r. Răut a fost evidențiată o corelare strânsă dintre conținutul ionilor PO_4^{3-} și debitul apelor (Q). În cazul r. Ichel relația corespunzătoare este: $[\text{PO}_4^{3-}]$, mg/L=12.25•Q–1.159; r=0,9. Pentru r. Răut: $[\text{PO}_4^{3-}]$, mg/L=0,383•Q+2,628; r=0,8.

După parametrii cinetici apele afluenților cercetați pot fi caracterizate ca fiind obiecte acvatică cu situația ecologică nefavorabilă, adică valoarea biologică de habitare a apelor pentru hidrobionți era redusă (tab. 8). Starea redox a apelor din Răut, Ichel și Bâc mai des era reducătoare, în probele de apă lipsea peroxidul de hidrogen și se depistau substanțe cu proprietăți reducătoare (DH_2). Valorile medii indică că cel mai înalt conținut de substraturi peroxidazice a fost atestat în apele r. Ichel (1,53 $\mu\text{g/L}$), urmate de cele ale r. Bâc (1,30 $\mu\text{g/L}$), în apele r. Botna cantitatea a fost mai redusă (0,64 $\mu\text{g/L}$), iar cea mai mică cantitate a fost stabilită în apele r. Răut (0,11 $\mu\text{g/L}$). Menționăm că, în perioada monitorizării, pentru apele r. Botna, pe data de 27.09.2010, a fost atestată starea superoxidantă, ceea ce semnala despre prezența în apele acestui afluent a unor cantități apreciabile de produse și semiproduse ale ciclurilor tehnologice, adică despre un impact antropogen destul de agresiv. Stabilirea atât a stării oxidante, cât și a celei reducătoare indică despre deprecierea considerabilă a stării ecologice a unui ecosistem acvatic.

Tabelul 8

Parametrii cinetici medii ai apelor afluenților Nistrului

râu	$[\text{H}_2\text{O}_2]$, $\mu\text{g/L}$	$[\text{DH}_2]$, $\mu\text{g/L}$	$\text{OH}_{hv} \cdot 10^{14}$, M	$\text{OH}_{bio} \cdot 10^{17}$, M	$\Sigma k_i \cdot [\text{S}_i] \cdot 10^{-5}$, s^{-1}
Răut	0,0	0,11	1,94	14,98	5,01
Ichel	0,0	1,53	2,15	4,54	4,38
Bâc	0,0	1,30	1,4	6,26	3,38
Botna	1,06	0,64	1,96	7,94	4,22

Analiza parametrului *capacitatea de inhibiție*, $\Sigma k_i \cdot [\text{S}_i]$ ($5,01 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$), care caracterizează constanta efectivă de interacțiune a radicalilor OH cu substanțele de natura reducătoare, demonstrează că procesul de autopurificare cu radicali a avut un aport redus în procesul global de autopurificare a apelor r. Răut. Valorile medii ale capacității de inhibiție a apelor râurilor Ichel ($4,38 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) și Botna ($4,22 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) denotă că, în perioada monitorizată, conținutul de substanțe care întrerup lanțul procesului de autopurificare radicalică a fost aproximativ același în apele ambelor râuri. Cu toate că concentrația acestor substanțe în apele r. Bâc a fost mai redusă, totuși cantitatea lor a fost suficientă pentru a diminua viteza procesului de autopurificare cu radicali ($3,38 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$).

Este necesar de menționat că pentru toate râurile monitorizate a fost depistată tendința de dominare a agenților redox, formați în rezultatul reacțiilor fotochimice, în comparative cu formarea acestora pe calea biotică ($OH_{\lambda} > OH_{bio}$). Această situație denotă că condițiile redox ale apelor nu au fost optime pentru dezvoltarea intensă a microorganismelor care elimină în mediul exterior produse ale activității vitale cu proprietăți reducătoare puternice și toxice.

Rezultatele obținute denotă despre influența negativă a apelor afluenților asupra compoziției chimice și a capacității de autopurificare chimică a apelor fl. Nistru. Cel mai evident impact negativ au manifestat apele din r. Răut și Bâc. În apele Nistrului, în aval de gurile de vărsare ale acestor afluenți se depistează majorarea conținutului ionilor principali, ce determină mineralizarea apelor (Mg^{2+} , $Na^{+} + K^{+}$, SO_4^{2-} , Cl^{-}) și valorile durtății totale a apelor, în medie cu 41% în cazul Răutului și 26% în cazul r. Bâc (fig. 3). Apele r. Răut și Bâc contribuie la majorarea poluării apelor Nistrului cu fosfați, compuși ai azotului, substanțe organice biodegradabile (după parametrul CBO_5). În aval de vărsare a r. Răut, r. Ichel și r. Botna în apele Nistrului cresc valorile oxidabilității bicromatice (fig. 4-5).

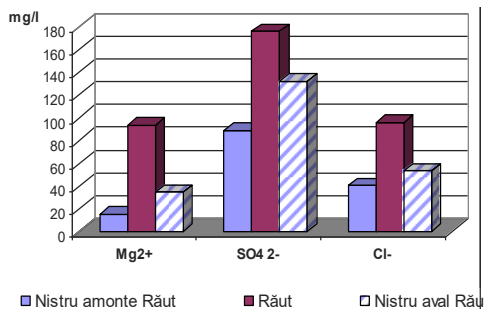


Fig. 3. Influența apelor r. Răut asupra conținutului ionilor principali în fl. Nistru

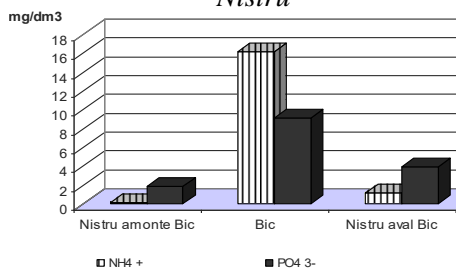


Fig. 4. Influența r. Bâc asupra conținutului substanțelor biogene în apele Nistrului

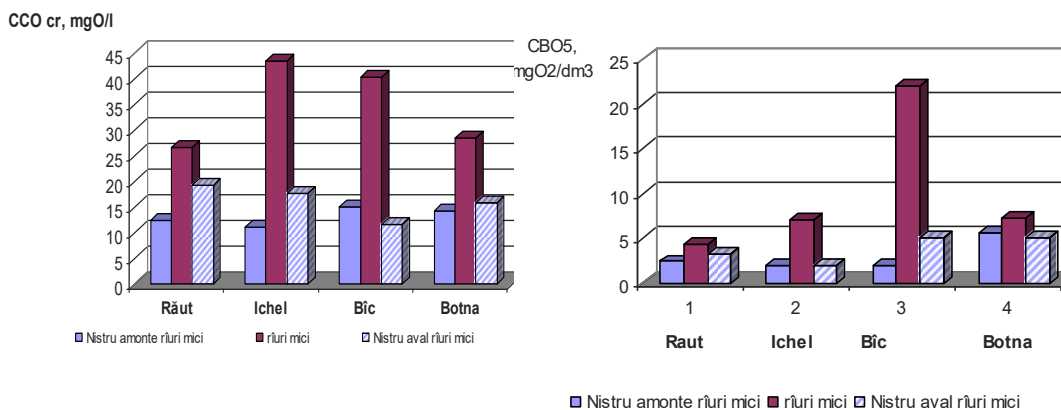


Fig. 5. Impactul afluenților asupra conținutului substanțelor organice în apele Nistrului

Influența esențială a râurilor mici asupra compoziției chimice a apelor Nistrului este demonstrată de fluxurile diurne ale unor substanțe chimice ce pătrund cu apele r. Răut (tab. 9).

Deversarea apelor poluate din afluenți în Nistru contribuie la diminuarea intensității proceselor de autopurificare chimică a apelor fluviului, dominanța reducătorilor de tip peroxidazic, diminuarea conținutului radicalilor OH și creșterea capacității de inhibiție a apelor față de desfășurarea proceselor cu participarea acestor particule active.

Tabelul 9

Valorile medii diurne ale fluxului de substanțe ce pătrund în Nistru cu apele r. Răut pe parcursul anilor 2009-2010, în t/zi

Anul	Q, m ³ /s	Σi	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	C _{org}	N-NO ₃ ⁻	N-NH ₄ ⁺	PO ₄ ³⁻
2009	8.41	752.4	129.1	69.59	8.66	1.65	0.464	1.065
2010	10.14	848.6	144.8	68.30	5.88	1.44	0.760	4.560

Așadar, cercetările realizate au demonstrat că afluenții Nistrului pot fi considerați factori de risc pentru fluviu și cercetările în acest domeniu trebuie continuate pentru a analiza totalitatea factorilor ce vor contribui la ameliorarea situației create.

Râurile Răut și r. Bâc contribuie esențial la schimbarea compoziției chimice a fluviului Nistru. Se observă creșterea valorilor mineralizării totale și a durtății apelor din Nistru în aval de afluenți; în perioada de vară apele r. Răut și Bâc nu corespund cerințelor, prevăzute de *Regulament Igienic. Protecția bazinelor de apă contra poluării*; poluarea avansată a r. Bâc cu substanțe biogene (N-NH₃, N-NO₂⁻ și PO₄³⁻) contribuie esențial la perturbarea biocenozelor acvatice, diminuarea conținutului de oxigen dizolvat și la dereglarea proceselor de autopurificare chimică a apelor din Bâc și Nistru; în perioada de vară-toamnă se înregistrează colorarea în brun a apelor r. Bâc și prezența mirosului pronunțat al apei, ceea ce contribuie la “moartea” acestuia.

Influența râurilor Ichel și Botna asupra calității apelor Nistrului este neesențială, ceea ce poate fi explicat prin faptul că Ichel are un debit neesențial care nu provoacă schimbări importante în compoziția chimică a Nistrului, iar cursul r. Botna este puternic reglat și la vărsarea afluentului în Nistru este construit un baraj care, practic stopează pătrunderea apelor din Botna în fluviu. Ambele râuri se caracterizează prin mineralizare avansată și conținut sporit al diferitor forme de elemente biogene, ceea ce denotă un grad de poluare antropogen pronunțat [35].

Activitatea LCȘ Chimie ecologică în perioada anilor 2011-2014

În anii 2011-2014 sub conducerea academicianului Gh. Duca la departamentul Chimie industrială și ecologică în cadrul celor două laboratoare științifice s-a realizat proiectul instituțional *Studiul proceselor ecochimice și elaborarea tehnologiilor de tratare a mediului ambiant*. Scopul proiectului pentru membrii echipei din laboratorul *Chimie ecologică* a constituit cercetarea proceselor abiotice de transformare a poluanților în mediul acvatic.

Pentru realizarea scopului au fost alese grupuri de poluanți de diferit tip – pesticide (deltametrina), componente ale deșeurilor agricole (furfuralul) și coloranți (albastru aprins direct (AAD), roșu aprins direct (RAD)).

Deltametrina face parte din clasa piretroidelor sintetice. Aceste pesticide se caracterizează printr-o toxicitate foarte înaltă pentru hidrobionți, dar, totodată sunt foarte ușor degradabile în mediul natural. Principalele procese de transformare a pesticidului ce contribuie la diminuarea toxicității sunt hidroliza, oxidarea și fotoliza. În prezența luminii solare deltametrina se supune în primele 1,5-2,5 ore izomerizării [36]. Stereoizomerii pesticidului acționează direct asupra toxicității pe care o posedă. Se cunoaște că structura inițială a pesticidului, *izomerul 1* (cis-1R, 3R) se transformă în timpul iradierii în *izomerul 2* (cis-1S, 3S), *izomerul 3* (trans- 1R, 3S), iar în final în *izomerul 4* (trans - 1S, 3R) (fig. 6).

Toxicitatea izomerilor scade de la *izomerul 1* spre *izomerul 4*, astfel, ultimul fiind cel mai puțin toxic pentru organismele acvatice.

Din cauza că acest pesticid are un efect toxic major asupra florei și faunei, îndeosebi asupra peștilor, este foarte important de a studia eficacitatea autopurificării mediului acvatic în cazul poluării cu acesta.

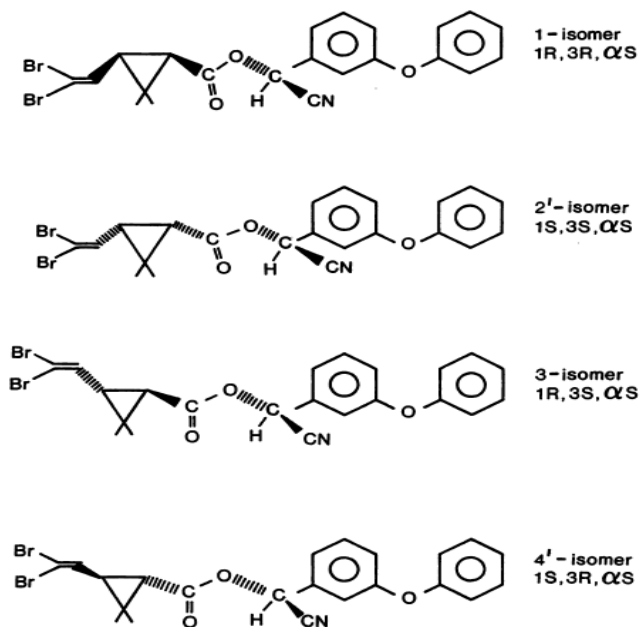


Fig. 6. Izomerii deltamethrinei [37]

Pentru a demonstra rolul deltametrinei în procesele de autopurificare fotochimică a apelor, a fost determinată capacitatea de inhibiție ($\Sigma k_i S_i$) a sistemelor model supuse iradierii și concentrația staționară de radicali OH în ele (fig. 7). Datele obținute denotă despre micșorarea esențială a capacității de inhibiție a mediului cu creșterea conținutului de pesticid în sistemele modelate, starea mediului acvatic se schimbă de la poluată până la normală. Micșorarea capacității de inhibiție a sistemului confirmă faptul că pesticidul participă la autopurificarea mediului acvatic și la interacțiunea lui cu radicalii

OH are loc formarea unor noi radicali liberi activi care duc la decolorarea PNDMA-ului. Așadar, numărul „capacanelor” de radicali în sistemele model iradiate se majorează odată cu creșterea concentrației de deltamethrină. Ca rezultat, creșterea concentrației staționare al radicalilor OH, de la ordinul $10^{-17}M$ până la $10^{-15}M$, favorizează desfășurarea proceselor de autopurificare chimică a mediului acvatic pe cale radicalică [38].

Generalizând, se poate de constatat următoarele. Deltametrina se supune fotolizei directe cu o viteză foarte mică, ceea ce nu este favorabil în realizarea proceselor de autopurificare radicalică a mediului acvatic prin fotoliza directă. Important este că pesticidul are un rol duabil în ecosistemele acvatice. Pe de o parte, el este toxic pentru hidrobionți și reprezintă un factor de risc pentru biota mediului acvatic din cauza acumulării în organismele vii și perturbării proceselor biochimice. Pe de altă parte, deltametrina are rol pozitiv în realizarea proceselor ecochimice de autopurificare pe calea fotochimică și cu participarea radicalilor liberi, deoarece în rezultatul acestor procese, la degradarea pesticidului se formează cantități suplimentare de radicali liberi care contribuie la desfășurarea mai efectivă a proceselor nominalizate.

În ceea ce privește participarea furfuralului în procese ecochimice, se poate de menționat următoarele. Furfuralul nu se supune fotolizei directe și fotolizei induse, sau aceste procese sunt foarte lente, ceea ce înseamnă că moleculele de furfuralul au o stabilitate chimică foarte mare. Pentru sistemul *Furfural – PNDMA – H₂O₂ – hv* s-a demonstrat că apele ce conțin furfural cu concentrație de ordinul $10^{-4} M$, sunt foarte poluate, deoarece valorile capacității de inhibiție sunt de ordinul $10^7 s^{-1}$, iar concentrația radicalilor OH - $10^{-19} M$, ceea ce este caracteristic apelor foarte poluate. Prezența concomitentă a furfuralului și a ionilor de cupru este mai avantajoasă pentru desfășurarea proceselor de autopurificare radicalică a mediului acvatic, deoarece în acest caz capacitatea de inhibiție și concentrația radicalilor OH au valorile mai

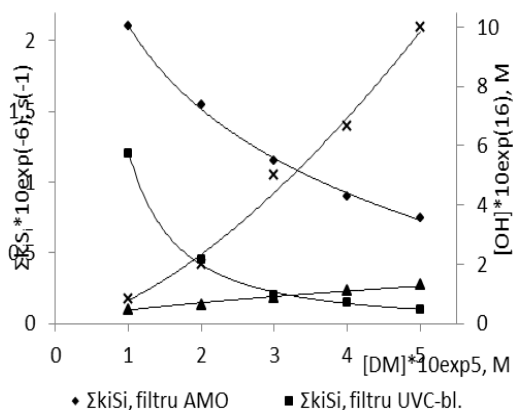


Fig. 7. Variația capacității de inhibiție și a concentrației radicalilor OH la iradierea cu simulatorul de Soare funcție de concentrația deltametrinei în sistemele modelate

favorabile. S-a ajuns la concluzia că furfuralul este un poluant foarte persistent și influențează negativ asupra proceselor de autoepurare radicalică a apelor naturale.

Colorantul *Albastru Activ Direct* (AAD), care se folosește în industria textilă, se supune fotolizei directe, dar cu o viteză foarte mică, de ordinul 10^{-9} M/s. S-a confirmat că prezența peroxidului de hidrogen care în urma iradierii generează radicalii OH favorizează distrucția colorantului și el se supune fotolizei induse. Pentru sistemul $AAD-H_2O_2-h\nu$ au fost determinate ordinul de reacție, viteza, constanta și timpul de înjumătățire, care au permis a afirma că fotoliza indusă acestuia decurge foarte lent ($\tau_{1/2}=9$ ore 57 min.). Pentru sistemul $AAD-H_2O_2-Cu^{2+}-h\nu$ au fost stabilite ordinul de reacție, viteza, constanta și timpul de înjumătățire, care au permis să deducem că ionii de cupru (II) intensifică procesul de autopurificare radicalică a sistemelor acvatice, timpul de înjumătățire fiind de 44 s. Compararea sistemelor $AAD-H_2O_2$ și $AAD-H_2O_2-Cu^{2+}$ demonstrează că în prezența ionilor de Cu^{2+} constanta efectivă a procesului este mai mare cu 3 ordine, iar timpul de înjumătățire se micșorează de cca 800 de ori (tabelul 10).

Tabelul 10

Comparația valorilor constantelor efective și a timpurilor de înjumătățire la fotoliza colorantului *Albastru Activ Direct* (AAD)

	AAD-H ₂ O ₂	AAD-H ₂ O ₂ -Cu ²⁺
k, s ⁻¹	2·10 ⁻⁵	1,57·10 ⁻²
τ	9 h 37 min	44 s

În cazul fotolizei directe a colorantului se distrug legăturile NN, astfel are loc diminuarea concentrației AAD în mediu acvatic, ceea ce reprezintă un proces favorabil în autopurificarea fotochimică a apelor. Participarea în proces a ionilor de Cu^{2+} este deasemenea un fapt pozitiv, deoarece aceștia generează radicali OH suplimentari, iar oxidarea colorantului are loc foarte rapid cu un timp de înjumătățire foarte mic.

Așadar, prezența în bazinele acvatice a cantităților mici de colorant este inofensivă pentru mediul acvatic, deoarece în bazinele naturale sunt prezenți atât echivalenți necesari procesului de oxidare, cât și iradierea solară, factori care influențează nemijlocit procesul de distrugere a particulelor de colorant în mediul acvatic.

În ceea ce privește comportamentul altui colorant, *Roșu Aprins Direct* (RAD), s-a constatat că acesta este instabil, se supune proceselor fotochimice, astfel ușor poate fi înlăturat din apele naturale. În acest caz se distrug legăturile grupării azo- din componența acestuia, care asigură absorbția colorantului în domeniul vizibil, și prin aceasta are loc diminuarea concentrației colorantului AAD în mediul acvatic, ceea ce reprezintă un proces favorabil în autopurificarea fotochimică a apelor.

Peroxidul de hidrogen contribuie la formarea radicalilor liberi, care prin interacțiunea cu molecula de RAD duc la distrucția acestuia. În acest caz de fotoliză indusă constanta efectivă este semnificativă, are valorile de ordinul 10^{-3} s⁻¹, iar timpul de înjumătățire a substratului constituie 1 min 24 s, ceea ce denotă faptul că colorantul AAD se distruge rapid, fenomen benefic în realizarea procesului de autopurificare fotochimică a bazinelor acvatice. În prezența ionilor de cupru (II), care joacă rolul de catalizator efectiv în procese fotochimice, are loc creșterea valorii constantei efective a

fotolizei și micșorarea timpului de înjumătățire a poluantului până la 44 s. În condițiile mediului ambiant RAD se va transforma mai efectiv prin procese de fotoliză indirectă, decât prin fotoliză directă. Timpul de înjumătățire relativ mic denotă faptul că RAD are un grad de persistență mic în mediul acvatic.

Proiect instituțional "Elaborarea procedeelelor de epurare a apelor reziduale de poluanți greu biodegradabili și compoziția, autopurificarea chimică, posibilități de valorificare a apelor din bazinul Nistrului de jos" (anii 2015-2019)

Pentru realizarea proiectului echipa LCȘ a formulat obiectivul de bază care a constat în monitorizarea și studiul compoziției chimice, proceselor de poluare și autopurificare a apelor din bazinul fluviului Nistru. Pentru a realiza acest obiectiv, pe parcursul anilor 2015-2019, a fost monitorizată porțiunea fluviului de la amonte de vărsare în el a r. Răut (priza de captare – aval barajului de la Dubăsari) – aval de vărsare în Nistru a r. Botna (s. Chițcani). Pentru a evalua impactul afluenților asupra compoziției chimice a apelor din fluviul Nistru, au fost prelevate probe din secțiunile de vărsare a r. Răut și r. Ichel în fluviu. La fel, a fost monitorizată starea apelor din două bazine de acumulare din bazinul hidrografic al Nistrului – lacul Ghidighici, format pe r. Bâc, și lacul Dănceni, format pe r. Ișnovăț, ambii fiind afluenții Nistrului. În total, pentru realizarea proiectului, au fost alese 7 prize de captare, după cum urmează:

- priza nr. 1. – Nistru, barajul de la Dubăsari, amonte de vărsare a r. Răut;
- priza nr. 2. – Răut, gura de vărsare în Nistru, s. Ustia;
- priza nr. 3. – Nistru, or. Criuleni, aval de vărsare a r. Răut, amonte de vărsare a r. Ichel;
- priza nr. 4. – Ichel, regiunea de vărsare în Nistru;
- priza nr. 5. – Nistru, Vadul lui Vodă, aval de vărsare a r. Ichel;
- priza nr. 6. – lacul Ghidighici, regiunea lângă baraj;
- priza nr. 7. – lacul Dănceni.

Pe parcursul realizării proiectului anual au fost organizate a câte 4-6 expediții sezoniere cu prelevarea probelor din obiectele nominalizate, efectuarea determinărilor hidrochimice clasice în câmp, conservarea probelor și apoi analiza acestora în laborator. În condițiile de teren au fost determinate dinamica diurnă a valorilor temperaturii, pH-lui, Eh-lui, schimbării conținutului de oxigen dizolvat și a peroxidului de hidrogen. În perioadele expedițiilor au fost determinate dinamicile conținutului peroxidului de hidrogen, a substanțelor reducătoare (tiolice) și variațiile rH-lui.

Priza de captare - Nistru, amonte r. Răut (avalul barajului Dubăsari)

Conținutul ionilor principali ai apelor a fost determinat de masele de apă ce pătrundeau din rezervorul de acumulare de la Dubăsari. În apele Nistrului, în această priză de captare, a fost observat un conținut ionic instabil, care se manifestă prin diapazonul mare de variație a mineralizării apelor (284-1011 mg/L), schimbarea tipurilor de cationi și anioni dominanți, instabilitatea indexului hidrochimic al apelor. Se evidențiază fenomenul când în cca 20% de cazuri apele se caracterizează ca fiind ape clorice, grupa sodiului și potasiului. Mineralizarea și duritatea totală a apelor au un

trend spre micșorare pe parcursul anilor de investigare. În general, apele Nistrului în această priză de captare se caracterizează ca fiind din clasa apelor hidrogenocarbonate, grupa calciului, de tipul II, în care conținutul echivalent al ionilor de hidrogenocarbonați, carbonați și sulfăți este mai mare decât duritatea totală [39]. Pe parcursul cercetărilor a fost depistată o corelare foarte înaltă dintre conținutul ionilor de sodiu și potasiu și mineralizarea apelor ($r=0,97$) și dintre conținutul de cloruri și mineralizare ($r=0,89$), corelație înaltă dintre conținutul de hidrogenocarbonați și mineralizarea ($r=0,77$), duritatea totală și conținutul ionilor de Ca^{2+} ($r=0,77$). La fel, a fost depistată o corelare rezonabilă dintre valorile durității totale și a mineralizării apelor ($r=0,63$).

Parametrii de calitate ai apelor nistrene, așa ca: conținutul oxigenului dizolvat și gradul de saturație a apelor cu el, conținutul diferitor forme ale elementelor biogene și a substanțelor organice au fost în dinamica sezonieră și multianuală. Analiza rezultatelor denotă că în aceasta priză de captare regimul de oxigen, în general, este favorabil pentru funcționarea ecosistemelor, gradul de saturație mediu multianual fiind de 79%, ceea ce corespunde apelor cu clasa de calitate III – apele moderat poluate din cauza activităților umane. Conținutul substanțelor organice biodegradabile, depistate cu aplicarea parametrului CBO_5 , a variat între 0,3 mg O_2/L (clasa I de calitate – foarte bună) până la 7,1 mg O_2/L , ceea ce corespunde apelor din clasa a V-a, foarte poluate. Cantitatea medie multianuală a substanțelor organice biodegradabile este de 3,1 mg O_2/L și atribuie apele clasei a II-a, de calitate bună [40].

Prezența în apă a substanțelor organice bionedegradabile a fost detectată prin indicii CCO_{Mn} (mai puțin stabile) și CCO_C (mai stabile, deseori xenobiotice). Conform acestor date, în perioada monitorizării, apele din aceasta priză au fost de clasa a II-a, de calitate bună. Totuși, analiza rezultatelor demonstrează tendința de creștere a conținutului substanțelor organice greu degradabile, ceea ce indică la sporirea impactului antropogen asupra râului pe parcursul anilor de studiu.

Analiza valorilor sezoniere medii ale diferitor forme ale elementelor biogene demonstrează că azotul mineral a fost prezentat preponderent prin ionii de nitrat, conținutul cărora a fost maximal primăvara, iar apoi, antrenat în procese metabolice, a tins spre micșorare. În general, după conținutul azotului de nitrat și azotului de nitrit apele pot fi atribuite clasei de calitate I (foarte bună), iar după conținutul de azot de amoniu – clasei a II-a de calitate (bună).

Tabelul 11

Valorile medii sezoniere ale diferitor forme ale elementelor biogene în apele Nistrului la priza de captare Dubăsari, amonte de vărsare a r. Răut

Anotimp	$N-NO_3^-$ mg/L	$N-NO_2^-$ mg/L	$N-NH_4^+$ mg/L	$\sum N_{min}$ mg/L	PO_4^{3-} mg/L	P_{min} mg/L	N_{min}/P_{min}
Primavara	2,4	0,005	0,13	2,579	0,32	0,10	40,1
Vara	2,2	0,005	0,12	2,298	0,36	0,12	29,6
Toamna	2,0	0,004	0,12	2,159	0,35	0,11	29,6

Conținutul fosfaților nu variază esențial, dar concentrația acestor ioni are valori sporite și apele Nistrului după acest parametru pot fi caracterizate fiind din clasa de calitate a IV-a – apele poluate.

Priza de captare – r. Răut, 500 m până la varsare în Nistru

În perioada monitorizării în apele Răutului la gura de vărsare a acestuia în Nistru (s. Ustia) se înregistrau cantități sporite de ioni principali, care au determinat duritatea totală și mineralizarea apelor. Conținutul ionilor principali varia în diapazon larg, concomitent cu schimbările pH-ului apelor de la 7,9 până la 9,8. În perioada de cercetare apele Răutului pot fi caracterizate ca fiind puternic mineralizate, cu duritatea excesivă și pH-ul alcalin. Valoarea medie a pH-ului a constituit 8,8 și a variat în diapazonul 7,9-9,8. Mineralizarea medie a apelor a constituit 1691 mg/L și a variat în limitele de la 737mg/L până la 3433 mg/L. Este important de subliniat faptul că apele din acest afluent al Nistrului au pH-ul alcalin. Caracterul sodic al apelor Răutului a fost confirmat și prin prezența ionilor de carbonat – în 78% din probe investigate au fost determinați astfel de ioni, iar conținutul mediu al acestora a constituit 17,8 mg/L. Apele în cele mai dese cazuri pot fi atribuite la clasa apelor sulfatice, sulfato-clorice, din grupa sodiului și tipul I sau II. În perioada de cercetare în apele Răutului a fost depistată o corelare liniară dintre conținutul ionilor principali și mineralizare. Cel mai mare coeficient de corelare în acest sens a fost înregistrat între conținuturile cationilor monovalenți și mineralizare ($r=0,98$) și între conținutul sulfaților și mineralizare ($r=0,93$).

Regimul de oxigen în apele r. Răut pe parcursul cercetărilor a fost nefavorabil și a suferit fluctuații esențiale de la 20% GS în luna iunie a anului 2016 (apele din clasa a V – ape puternic poluate, cod roșu) până la 111% GS în luna aprilie a anului 2015 (apele din clasa I – ape pure, cod verde). În medie gradul de saturație al apelor cu oxigen pe parcursul anilor a constituit cca 64%, ceea ce caracterizează apele râului ca fiind din clasa a III-a – ape moderat poluate. În cca 50% cazuri gradul de saturație al apelor cu oxigen este sub 70%. În apele Răutului conținutul substanțelor organice biodegradabile, depistate prin parametrul CBO_5 , au variat în limitele 0,6 mg O_2/L (clasa de calitate I – ape pure, cod verde) – 8,0 mg O_2/L (clasa de calitate V – ape puternic poluate, cod roșu), valoarea medie fiind de 3,7 mg O_2/L (clasa de calitate II). În 60% din probele analizate parametrul CBO_5 depășea valoarea admisibilă pentru ecosistemele acvatice (3,0 mg O_2/L). Acest fapt denotă o poluare avansată a apelor cu substanțele organice biodegradabile, care în mare parte provin din deversările de ape menajere netratate, aruncarea gunoierului menajer pe malurile râului etc. Conținutul unor astfel de substanțe în totalul substanțelor organice a constituit în medie cca 14%. În ceea ce privește conținutul substanțelor organice greu degradabile, depistate cu ajutorul parametrului CCO_{Cr} , rezultatele demonstrează că toate probele de apă conțineau cantități sporite de astfel de substanțe și în toate cazurile apele de la gura de vărsare a r. Răut, pe parcursul cercetărilor, se atribuiau apelor din clasa a V-a de calitate – ape puternic poluate, cod roșu. Acest fapt reprezintă un pericol vădit nu numai pentru ecosistemul râului, dar și pentru ecosistemul Nistrului, în care se revarsă.

În ceea ce privește conținutul elementelor biogene se poate de constatat că formele minerale ale azotului și ale fosforului au fost permanent prezente în apele Răutului. Conținutul sumar al azotului mineral a constituit 2,8 mg N/L, iar a fosforului – 0,6 mg P/L.

Priza de captare - Nistru, aval r. Răut

În aval de vărsare a apelor afluentului Răut, compoziția chimică a apelor Nistrului poate fi caracterizată ca una instabilă, cu un diapazon larg al valorilor ale parametrilor hidrochimici. În general, pentru această priză de captare sunt valabile aceleași tendințe multianuale și sezoniere de schimbare a mineralizării și durtății totale a apelor, ca și în amonte de Răut. Cu toate acestea, au fost identificate și schimbări esențiale în formarea compoziției chimice a apelor. Indexul hidrochimic al apelor indică schimbarea anionului și cationului dominant în componența apelor. Numai 55% din probe aparțin clasei apelor hidrogenocarbonate – tipice pentru apele cu mineralizarea medie și pentru Nistru în general. În același timp, peste 40% din probe indica fenomenul apariției în calitate de anion principal a ionilor sulfat cloruri, sau concurența ale acestora cu anionii dominanți tradiționali – cei de HCO_3^- . La fel, în cca 20% de probe în calitate de cationii dominanți, care determină grupa apelor, au fost identificați ionii de Na^+ și K^+ , ceea ce nu este caracteristic pentru apele Nistrului. Pentru aceasta priză de captare a fost identificată o corelație înaltă dintre conținutul ionilor de hidrogenocarbonați și mineralizare ($r=0,84$) și conținutul de cloruri și mineralizare ($r=0,77$). O corelație rezonabilă s-a depistat dintre conținutul ionilor principali și durtatea totală a apelor și dintre conținutul de hidrogenocarbonați și durtate ($r=0,71$).

Duritatea totală a apelor Nistrului crește cu cca 13% după vărsarea în el a Răutului, ceea ce confirmă influența negativă a afluentului asupra râului principal. Aceeași tendință se observă și pentru valorile medii anuale ale mineralizării apelor, care crește cu cca 40% în comparație cu priza de captare de pe Nistru în amonte de Răut. În afară de aceasta, pe parcursul perioadei de monitorizare se observă modificarea raportului dintre conținutul echivalent al ionilor principali în Nistru după vărsarea în el a r. Răut. Cu alte cuvinte, în apele Nistrului, după vărsare în el a r. Raut, se înregistrează creșterea de 2,6 ori a ponderii clorurilor, de 1,6 ori a cationilor monovalenți, pe contul micșorării mai evidente a ponderii ionilor de Ca^{2+} (cu 25%) și a hidrogenocarbonaților (cu 22%). Acest fenomen poate fi explicat prin pătrunderea în Nistru a apelor poluate cu deșeuri și ape menajere și comunale netratate sau slab tratate.

Datele obținute confirmă influența negativă a râului Răut asupra compoziției chimice și a gradului de poluare a apelor Nistrului cu diverse substanțe organice biodegradabile și persistente.

Tabelul 12

Regimul de oxigen și poluarea râului Nistru cu substanțe organice

	<i>OD, mgO₂/L</i>	<i>GS, %</i>	<i>CBO₅, mgO₂/L</i>	<i>CCO_C, mgO/L</i>
Nistru amonte Răut	8,4	79	3,1	12,8
Răut	7,5	73	3,3	17,3
Nistru aval Răut	7,6	74	3,4	17,4

Așadar, apele Răutului au contribuit la micșorarea gradului de saturație a apelor Nistrului cu 6% în aval de vărsare în el a afluentului și la creșterea cu 10% a conținutul substanțelor organice biodegradabile. Este alarmantă creșterea cu 36% a substanțelor organice persistente în Nistru după vărsarea în el a Răutului. Acest fapt denotă un grad avansat de poluare antropogenă a fluviului principal din partea afluentului său. Toate acestea confirmă faptul că Răutul poluează apele Nistrului nu numai cu substanțe organice biodegradabile, provenite din apele menajere și de canalizare netratate, dar și cu substanțe persistente, xenobiotice mediului acvatic, care contribuie la diminuarea calității apelor

Priza de captare – r. Ichel, 500 m până la varsare în Nistru

Pe parcursul monitoringului au fost stabilite concentrații avansate ale ionilor principali cu formarea apelor dure, puternic mineralizate. În 80% de probe în apă au fost depistați carbonații, ceea ce le atribuie grupei apelor sodice, ca și în cazul apelor din Ichel, salinitatea medie a apelor în perioada de investigare a constituit 1380 mg/L. Aceste rezultate denotă faptul că în afară de precipitațiile atmosferice, o sursă importantă de alimentare a râului o constituie și deversările antropogene necontrolate.

În ceea ce privește indexul hidrochimic al apelor, în medie, pe perioada de cercetare, acesta a fost din clasa apelor hidrogenocarbonatice și sulfatice, din grupa sodiului sau și a magneziului, de tipul II sau I. Pentru această priză de captare au fost depistate mai multe corelații dintre conținutul ionilor principali, duritate și mineralizare, cele mai bune fiind interdependențele dintre conținutul cationilor monovalenți și mineralizare ($r=0,94$) și conținutul de sulfați și mineralizare ($r=0,93$).

În perioada realizării proiectului conținutul oxigenului dizolvat a variat de la 28% GS (clasa a V – apele foarte poluate, cod roșu) până la 190% GS (clasa I – ape pure, cod albastru), media fiind de cca 76% GS, ceea ce corespunde clasei a III-a – apele moderat poluate (cod galben).

Apele r. Ichel se caracterizau prin conținutul avansat de substanțe biodegradabile și cele greu degradabile. Conținutul mediu al substanțelor organice biodegradabile a constituit 5,6 mg O₂/L, ceea ce corespunde clasei a III-a a apelor. Numai în 15% de probe analizate conținutul substanțelor organice biodegradabile nu depășea valorile admisibile (3 mg O₂/L); în peste 40% de probe conținutul acestora a fost mai mult de 2 ori mai mare decât limita admisibilă. Ponderea medie a acestor substanțe constituie 23% din totalitatea substanțelor organice, depistate prin parametrul CCO_{Cr}. Acest fapt denotă o poluare antropogenă intensă a râului cu deșeuri și ape menajere, resturi animale și alte organisme moarte aflate în proces de putrefacție.

Conținutul mediu al substanțelor organice greu degradabile, în perioada de cercetare constituie 26,7 mg O/L, ceea ce corespunde apelor din clasa a III-a de calitate. În cca 30% de probe parametrul CCO_{Cr} a depășit valoarea limită admisibilă (30 mg O/L).

Pentru apele r. Ichel este caracteristic conținutul sporit al ionilor de amoniu, valoarea medie fiind de 3,37 mg N-NH₄⁺/L, ceea ce aproape de 7 ori depășește valoarea limită admisibilă pentru ecosistemele acvatice (0,5 mg N-NH₄⁺/L). După conținutul

mediu al ionilor de amoniu apele r. Ichel pe toată perioada de monitorizare se atribuie clasei a V-a – ape puternic poluate (cod roșu). Acest fenomen reprezintă un pericol real pentru poluarea apelor nu numai a r. Ichel, dar și a Nistrului. La fel, prezența excesivă a ionilor de amoniu indică la poluarea permanentă a apelor cu deșeuri menajere, ape menajere netratate, substanțe organice în putrefacție etc. Acest fapt perturbază procesele de autopurificare a apelor, contribuie la acumularea elementelor nutritive în apă și eutrofizarea acestora, duce la scăderea conținutului de oxigen dizolvat în apă. Analiza conținutului ionilor fosfat în apă denotă că acestea fac parte din categoria apelor eutrofe ceea ce contribuie la degradarea ecosistemului studiat. Așadar, conținutul diverselor forme ale elementelor biogene în apele r. Ichel reprezintă un factor de risc sporit pentru râul Nistru, în care se revarsă.

Priza de captare – Nistru, Vadul lui Vodă

Acest punct de prelevare a probelor se află după vărsarea în Nistru a afluentului Ichel. În perioada de raportare, ca și în alte prize de captare, în acest punct a fost observată o variație largă în conținutul ionilor principali și a indexului apelor. Mineralizarea medie a apelor în această priză constituia 461 mg/L, cu variațiile între 279 mg/L și 1044 mg/L. Analiza ponderii ionilor în conținutul mineralizării denotă că pe parcursul observațiilor apele au fost preponderent din clasa apelor hidrogenocarbonate, din grupa calciului și a sodiului, de tipul II, ceea ce este caracteristic pentru acest tip de râuri. În aceasta priză de captare a fost depistată o corelare foarte înaltă dintre mineralizare și conținutul ionilor monovalenți ($r=0,98$), corelație înaltă dintre conținutul clorurilor și mineralizare ($r=0,85$); o corelare rezonabilă (medie) dintre mineralizare și conținutul ionilor de hidrogenocarbonat ($r=0,75$).

Regimul de oxigen al apelor Nistrului în această priză de captare poate fi caracterizat ca unul instabil, cu fluctuații semnificative ale gradului de saturație de la 22% la 130%, valoarea medie multianuală fiind de 70% (clasa a III-a de calitate). De menționat că în 40% din probe s-a atestat un conținut scăzut de oxigen și un grad de saturație al apelor mai mic de 60%.

Conținutul mediu al substanțelor organice biodegradabile în apă, determinate cu ajutorul paramentului CBO_5 demonstrează eficiența proceselor de autopurificare biochimică a apelor, deoarece ele pot fi atribuite clasei de calitate I – ape de suprafață de calitate foarte bună. În apele Nistrene în această priză sunt prezenți cantități considerabile de substanțe organice persistente determinate prin parametrul CCO_{Mn} . Raportul CCO_{Mn}/CCO_{Cr} indică la faptul că substanțele organice de natura humică reprezintă numai o treime din totalul substanțelor organice persistente, celelalte două treimi fiind prezentate de substanțe organice xenobiotice ce pătrund în apele râului în rezultatul activităților antropogene. Acest lucru este confirmat și de valoarea medie a raportului CBO_5/CCO_{Cr} , care indică că aproape 85% din substanțele organice în apele Nistrului sunt bionedegradabile, ceea ce contribuie la diminuarea calității apelor în calitate de mediu de viață pentru hidrobionți [41, 42].

Conținutul mediu al diverselor forme minerale ale azotului în apă nu prezintă un factor de risc pentru ecosistemul acvatic și acestea sunt de clasa I de calitate. Totuși, în cca 40% din probe colectate conținutul azotului de amoniu a fost mai mare și corespundea clasei de calitate a II-a. Acest fapt poate fi argumentat prin poluarea râului cu ape menajere netratate sau prezența animalelor pe pășunile de lângă malurile râului. Apele conțin cantități semnificative de fosfați, valorile medii corespunzând clasei a III-a de calitate, faptul care poate să contribuie la creșterea avansată a biomasei și la desfășurarea procesului de eutrofizare în cazurile debitului reglat al apelor și vitezei ne semnificative a curentului de apă. Menționăm că în trei probe conținutul de fosfor mineral a fost mai mare de 0,5 mg/L, ceea ce corespunde clasei de calitate a V-a a apelor. La fel, pe parcursul perioadei de monitorizare, se observă tendința de creștere a poluării apelor cu ape și deșeuri menajere și agricole, ceea ce se confirmă prin dinamica conținutului azotului de amoniu. Acest fenomen duce la creșterea raportului N_{\min}/P_{\min} care denotă că azotul mineral devine un factor de limitare în productivitatea primară a ecosistemului acvatic.

În general, pe întreagă porțiune studiată, rezultatele relevă o influență semnificativă a apelor afluentului Răut și impact negativ neînsemnat al afluentului Ichel (tab. 13).

În aval de vărsare în Nistru a afluentului Răut, are loc creșterea conținutului ionilor principali și a mineralizării apelor râului principal, ceea ce nu se evidențiază după vărsarea în el a afluentului Ichel. Comparația conținutului masic al ionilor principali între prima și ultima priză de captare indică la creșterea de 3 ori a conținutului de cloruri, care sunt indicatorii poluării antropogene cu ape menajere; creșterea aproape dublă a conținutului ionilor de Na^+ și K^+ și majorarea mineralizării apelor cu 22%.

Tabelul 13

Valorile medii ale unor parametri hidrochimici ai apelor fl. Nistru pe segmentul Dubăsari (amonte de vărsare a r. Răut) – Vadul lui Vodă (aval de vărsare a r. Ichel)

Priza de captare	D_{tot}	Mg^{2+}	$Na^+ + K^+$	SO_4^{2-}	Cl	$\sum i$
	mmol/L	mg/L				
Nistru, amonte Răut	3,8	12,5	32,6	58,5	19,4	377
Nistru, aval Răut	4,3	14,6	72,1	64,2	56,5	518
Nistru, aval Ichel	4,0	17,4	61,5	67,3	60,1	461

Toate acestea demonstrează impactul negativ al Răutului asupra principalei artere acvatice din republică.

Afluenții Răut și Ichel au contribuit și la poluarea suplimentară a apelor fluviului Nistru cu substanțe organice. În aval de vărsare ale acestora în fluviu, conținutul mediu al substanțelor organice persistente crește, influențând negativ calitatea apelor din el (tab. 14).

Conținutul mediu al substanțelor organice în apele Nistrului

Priza de captare	OD, mgO ₂ /L	GS, %	CBO ₅ , mgO ₂ /L	CCO _{Cr}	CCO _{Mn}	CBO ₅ CCO _{Cr}	CCO _{Mn} CCO _{Cr}
				mgO/L			
Nistru Dubăsari, amonte Răut	8,4	79,1	3,1	12,8	5,3	0,24	0,41
Nistru, aval Răut	8,4	79,7	3,1	18,4	6,2	0,23	0,40
Nistru, aval Ichel	7,6	72,3	2,1	15,0	4,9	0,16	0,35

Așadar, datele obținute denotă că pe porțiunea Nistrului de la Dubăsari, amonte de varsare a r. Răut – Vadul lui Vodă, aval de varsare a r. Ichel are loc micșorarea cu 9% a gradului de saturație a apelor cu oxigen, cerșterea cu 17% a parametrului CCO_{Cr} și majorarea ponderii substanțelor organice bionedegradabile persistente, ceea ce se confirmă prin micșorare cu 15% a raportului CCO_{Mn}/CCO_{Cr} și cu 33% a raportului CBO₅/CCO_{Cr}. La fel, analiza rezultatelor obținute în diferite prize de captare pe Nistru a evidențiat faptul că conținutul mediu al substanțelor organice persistente în el crește după varsarea afluenților, influența negativă mai pronunțată revenind r. Răut. Impactul negativ al r. Ichel este mai mic, ceea ce poate fi explicat prin volumul mult mai mic al apelor revarsate și diluției acestora cu apele Nistrului. Pe parcursul segmentului Nistrului studiat are loc creșterea continuă a încărcăturii antropogene a apelor cu substanțele organice persistente, ceea ce poate perturba calitatea ecosistemului acvatic studiat.

Lacul de acumulare Ghidighici

Lacul de acumulare Ghidighici face parte din bazinul hidrografic al Nistrului și este construit pe r. Bâc ce se revarsă în Nistru. În perioada de cercetare în lacul de acumulare se formau masele de apă alcaline, cu pH-ul mediu de 9,2 și cu conținut permanent al ionilor de carbonat. Valorile pH-ului au variat în limitele între 8,7 și 10,2, ceea ce corespunde apelor alcaline sau puternic alcaline și depășește valorile admisibile pentru apele de suprafață. Alcalinitatea sporită a apelor poate contribui la formarea condițiilor de toxicitate și de dezvoltare a microorganismelor și a bacteriilor patogene. Mineralizarea apelor a variat de la 823 mg/L până la 3017 mg/L, media fiind de 1423 mg/L. Apele se caracterizau prin conținutul instabil și variabil al ionilor principali, prin schimbarea cationilor și anionilor dominanți în indexul hidrochimic al apelor, dar în general apele pot fi caracterizate fiind din clasa hidrogenocarbonată-sulfatică, grupa sodiului și magneziului de tipul doi. Conținutul anionilor erau în dependență liniară cu valorile mineralizării apelor. Ea a manifestat un grad de corelare puternic dintre ionii de HCO₃⁻ și SO₄²⁻ și un grad de corelare mediu pentru ionii de Cl⁻. Ecuatiile respective au următoarele expresii: [HCO₃⁻]=0.264·Σi+137,68; r=0.91; [SO₄²⁻]=0.258·Σi+8,26; r=0.89; [Cl⁻]=0.131·ΣI - 49.48; r=0.75.

Conținutul oxigenului dizolvat în perioada de cercetare a variat în lac de la 3,1 mg/L până la 15,7 mg/L, media multianuală fiind de 9,3 mg/L. Gradul de saturație a

apelor cu oxigen a variat între 36% (clasa de calitate IV – ape poluate, cod portocaliu) și 147% (clasa de calitate I – ape foarte pure, cod albastru), media fiind de 88%, ceea ce corespunde apelor din clasa II – ape pure, cod verde. În regimul de oxigen au fost observate două extremități – suprasaturația apelor cu oxigen și deficitul de oxigen.

Apele din lacul de acumulare în perioada de cercetare conțineau cantități substanțiale de substanțe organice. Conținutul mediu al substanțelor organice biodegradabile, ce se determină prin intermediul parametrului CBO_5 , constituia 4,7 mg O_2/L , ceea ce depășește cu peste 50% valorile admisibile pentru ecosistemele acvatice de suprafață și atribuie apele la clasa a II-a. Cantitatea substanțelor organice biodegradabile a variat între 0,3 mg O_2/L (clasa I – apele foarte pure) și 12,7 mg O_2/L (clasa a V – apele foarte puternic poluate, cod roșu). Din totalul de probe de apă prelucrate, peste 50% conțineau substanțe organice biodegradabile în concentrații ce depășeau concentrația limită admisibilă ale acestora. În peste 40% din probe conținutul substanțelor organice biodegradabile mai mult de 2 ori depășeau valorile CLA. Analiza datelor obținute denotă o poluare avansată a apelor cu substanțele organice biodegradabile, care pot fi formate în lac ca rezultat al proceselor metabolice, dar pot să pătrundă și cu apele de șiroire, de scurgere, menajere netratate sau puțin tratate, de la unitățile zootehnice etc. Așadar, lacul Ghidighici are un conținut sporit de substanțe organice biodegradabile, ceea ce contribuie la formarea stărilor cu deficit de oxigen dizolvat în apă și posibilități de eutrofizare rapidă a lacului.

În afară de substanțele organice biodegradabile, în apele lacului au fost depistate cantități enorme de substanțe organice greu degradabile, cantitatea cărora este redată de parametrul CCO_{Cr} . Conținutul acestor substanțe practic permanent depășeau valorile admisibile și prezentau un pericol real pentru ecosistemul lacului.

Pe parcursul cercetărilor valoarea medie a oxidabilității bicromatice (CCO_{Cr}), care caracterizează prezența substanțelor organice greu degradabile, a constituit 36,3 mgO/L, ceea ce depășește mai mult de 2 ori concentrația limită admisibilă. Așadar, apele lacului de acumulare au fost supuse impactului antropogen sporit.

În apele lacului de acumulare Ghidighici permanent au fost prezente diverse forme minerale ale azotului și ale fosforului, conținutul cărora varia funcție de anotimp sau anul de monitorizare. Conținutul total al formelor minerale de azot constituia 3,91 mg/L, dintre care ponderea de bază revine nitraților, cu conținutul mediu pe parcursul anilor de 3,4 mg/L. Nitrații constituie 87% din toate formele minerale ale azotului, ponderea nitriților este de 1,4%, iar a ionilor de amoniu – 11,6%. Datele obținute denotă prezența fosfaților în cantități foarte mari – până la 29 mg/L. Acest fapt contribuie la decurgerea rapidă a proceselor de eutrofizare a lacului, ceea ce poate avea consecințe nedorite în ecosistemul studiat, în ecosistemul r. Bâc și a Nistrului. După conținutul mediu al formelor minerale ale azotului și ale fosforului ($N_{tot}=3,91$ mg/L; $P_{tot}=0,63$ mg/L) lacul Ghidighici poate fi caracterizat ca un obiect acvatic puternic eutrofit.

Pentru a estima calitatea apelor din lac în scopul utilizării acestora pentru irigare au fost folosite metodele de calcul tradiționale care se folosesc în acest scop.

Pentru calcularea coeficienților respectivi au fost folosite valorile medii ale conținutului ionilor principali în perioada anilor de studiu (tab.15).

Tabelul 15

Estimarea calității apelor din lacul Ghidighici pentru utilizarea acestora la irigare

<i>Estimarea riscului la irigare</i>	<i>Metoda de estimare</i>	<i>Valoarea admisă</i>	<i>Valoarea calculată</i>
Pericolul de salinizare a solurilor	1. Mineralizarea, mg/dm ³ ;	≤ 1000 mg/dm ³	1539 mg/dm ³
	2. $\sum i / (Ca^{2+} + Mg^{2+})$, mmol/dm ³	≤ 4.0	<u>4.5</u>
Pericolul de alcalinizare (solonetzare) a solurilor;	a) $(Na^+ + K^+) / Ca^{2+} + Mg^{2+}$, mmol/dm ³	≤ 0.7	<u>1.2</u>
	b) $(Na^+ + K^+) / \sum cation.$, mmol/dm ³	≤ 9	0.6
Pericolul de alcalinizare secundară a solurilor;	3. Raportul de absorbție a sodiului: $SAR = (Na^+ + K^+) / \sqrt{(Ca^{2+} + Mg^{2+}) / 2}$	≤ 50%	<u>55%</u>
	a) $Na^+ / \sum cationi$, mmol/dm ³ , %	≤ 50%	<u>60%</u>
Pericol de alcalinizare din conținutul ionilor de magneziu și sodiu; pH	b) $Mg^{2+} \% \sum cationi$, mmol/dm ³ , %	≤ 50%	36%
	c) pH	8-8.5	<u>9.3</u>
Coeficientul empiric de irigare pentru tipul de apă studiat	$K = 288 / Na^+ + 4 Cl^-$, mmol/dm ³ (după Stebler)	Calitatea satisfăcătoare a apelor: $K = 18 \div 6$	$K = 9.0$

Așadar, calcule efectuate demonstrează că apele din lacul Ghidighici au alcalinitatea sporită, mineralizarea excesivă, conținutul majorat al ionilor de sodiu, ceea ce poate contribui la salinizarea și alcalinizarea solurilor. Utilizarea acestor ape în scopuri de irigare este limitată.

Lacul de acumulare Dănceni

În perioada de cercetare în lacul de acumulare s-au format mase de apă alcaline cu mineralizare și duritate totală excesive și conținut instabil al ionilor principali. Valorile pH-lui apelor permanente au fost mai mari decât cele admisibile pentru apele de suprafață, media a constituit 9,3, ceea ce corespunde apelor puternic alcaline, care sunt potențial periculoase din cauza favorizării apariției factorilor de toxicitate ca urmare a dezvoltării bacteriilor și microorganismelor patogene. Duritatea totală a apelor, la fel, a demonstrat că apele din lacul de acumulare sunt foarte dure, valoarea medie fiind de 10,8.

Salinitatea apelor a fost supusă schimbărilor sezoniere și multianuale, media fiind de 1540 mg/L, cu variația de la 1133 mg/L până la 3365 mg/L. În lac se acumulau

ape cu indexul hidrochimic relativ stabil, din clasa apelor hidrogenocarbonate, grupa magneziului și sodiului sau sodiului și magneziului, de tipul I, pentru care este caracteristică următoarea relație dintre conținuturile ionilor principali: $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-} > \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$. Pondere medie a ionilor principali în componența mineralizării apelor poate fi redată în felul următor: $[\text{HCO}_3^-]$ - 32%; $[\text{Na}^+ + \text{K}^+]$ - 24%; $[\text{Mg}^{2+}]$ - 20% (în mmol/L).

Studiul corelativ a depistat o legătură directă strânsă între mineralizarea apelor și conținutul cationilor monovalenți ($r=0,98$), ionilor sulfat ($r=0,9$) și hidrogenocarbonat ($r=0,85$).

Regimul de oxigen în lacul de acumulare pe parcursul anilor a fost satisfăcător și a constituit în medie 8,0 mg O₂/L, ceea ce corespunde apelor din clasa de calitate II. Apele lacului conțineau cantități sporite de substanțe organice biodegradabile și greu degradabile. Conținutul mediu al substanțelor organice biodegradabile a constituit 4,4 mg O₂/L, ceea ce corespunde clasei a II-a de calitate. În 60% din probele analizate, conținutul substanțelor organice biodegradabile depășea concentrația limită admisibilă; în 28% din probe această depășire este mai mare de 2 ori față de valorile admisibile.

În ceea ce privește conținutul și dinamica substanțelor organice greu degradabile, se poate de evidențiat următoarele. Conținutul mediu al substanțelor greu degradabile, determinat prin parametrul CCO_{Cr}, a constituit 42,8 mgO/L, ceea ce caracterizează apele ca fiind din clasa a IV-a de calitate. După analiza raporturilor CCO_{Mn}/CCO_{Cr} și CBO₅/C_{org} se poate de confirmat că în perioada de cercetare în apele lacului au fost prezente în cantități considerabile substanțele organice proaspăt formate.

În perioada de referință în apele lacului se formau și pătrundeau cantități sporite de diverse forme minerale ale elementelor biogene. Cantitatea medie de nitriți, care demonstrează o poluare permanentă a apelor, depășește concentrația limită admisibilă și constituie 0,1 mg/L. Conținutul mediu multianual al ionilor de amoniu, care indică o poluare recentă cu apele și deșeurile menajere, a constituit 0,52 mg/L, ceea ce atribuie apele la categoria a III-a. Analiza ponderii diverselor forme minerale ale azotului în conținutul lui total denotă că acesta este constituit din 86% de nitrați, 1,7% de nitriți și cca 13% -ionii de amoniu. Valoarea medie a ionilor fosfați în apele lacului a constituit 2,8 mg/L, ceea ce demonstrează că acest obiect acvatic se află într-o stare eutrofică avansată. Așadar, reieșind din conținutul nutrienților în apele lacului Dănceni se poate afirma despre un grad avansat de eutrofizare a apelor și un impact antropogen sporit asupra rezervorului acvatic.

Pentru a estima calitatea apelor din lac în scopul utilizării acestora pentru irigare au fost folosite metodele tradiționale de calcul ce se folosesc pentru acest scop. Pentru calcularea coeficienților respectivi au fost folosite valorile medii ale conținutului ionilor principali în perioada anilor de cercetare (tab.16).

Calculule efectuate demonstrează că apele din lacul Dănceni au alcalinitatea sporită, mineralizarea excesivă, conținutul majorat al ionilor de sodiu, ceea ce poate contribui la salinizarea și alcalinizarea solurilor. Conform coeficientului empiric de irigare, această apă nu poate fi utilizată în scopuri de irigare.

*Estimarea calității apelor din lacul Dănceni pentru
utilizarea acestora la irigare*

<i>Estimarea riscului la irigare</i>	<i>Metoda de estimare</i>	<i>Valoarea admisă</i>	<i>Valoarea calculată</i>
Pericolul de salinizare a solurilor	1. Mineralizarea, mg/dm ³ ;	≤ 1000 mg/dm ³	<u>1606</u>
	2. $\sum i / (Ca^{2+} + Mg^{2+})$, mmol/dm ³	≤ 4.0	<u>10,9</u>
Pericolul de alcalinizare (solonetzare) a solurilor;	1. $(Na^{+} + K^{+}) / Ca^{2+} + Mg^{2+}$, mmol/dm ³	≤ 0.7	4,1
	2. $(Na^{+} + K^{+}) / \sum cationi$, mmol/dm ³	≤ 9	8
	3. Raportul de absorbție a sodiului: $SAR = (Na^{+} + K^{+}) / \sqrt{(Ca^{2+} + Mg^{2+}) / 2}$	≤ 50%	<u>76%</u>
Pericolul de alcalinizare secundară a solurilor;	1. $Na^{+} / \sum cationi$, mmol/dm ³ , %	≤ 50%	<u>78%</u>
	2. $Mg^{2+} \% \sum cationi$, mmol/dm ³ , %	≤ 50%	40%
	3. pH	8.0-8.5	<u>9,2</u>
Pericol de alcalinizare din contul ionilor de magneziu și sodiu; pH			
Coeficientul empiric de irigare pentru tipul de apă studiat	$K = 288 / Na^{+} + 4 Cl^{-}$, mmol/dm ³ (după Stebler)	Calitatea satisfăcătoare a apelor: K=18 ÷ 6	<u>2,3</u>

La fel, în cadrul proiectului au fost studiate și aspectele cinetice ale procesului de autopurificare a apelor, prin determinarea concentrației peroxidului de hidrogen, substanțelor reducătoare de tip peroxidazic, capacității de inhibiție a apelor și concentrațiilor staționare de radicali OH. Sinteza valorilor medii anuale, de pe durata monitorizării, pune în evidență că ecartul de concentrații ale H₂O₂ este cuprins între minima de 1,7 μg/L și maxima de 14,5 μg/L în cazul fl. Nistru; 0 și 20,1 μg/L pentru apele r. Răut și de 0-9,2 μg/L pentru cele ale r. Ichel; între 2,4 și 13,2 μg/L în apele lac. Ghidighici și de 2,5-8,5 μg/L – lac. Dănceni. Faptul că aceste concentrații au fost frecvent mai aproape de limita inferioară a ecartului de valori stabilite pentru oxidant în apele naturale (10-100 μg/L) demonstrează că a existat un consum constant și mare de H₂O₂ în procesele redox ce susțin capacitatea de autopurificare a apelor naturale. Adică în apele monitorizate fluxul de substanțe ușor oxidabile cu H₂O₂ a fost permanent înalt.

În anii 2015 și 2016 conținutul de H₂O₂ în apele fl. Nistru, pe tronsonul aval barajul Dăbăsari-Vadul lui Vodă, a fost aproximativ la același nivel, de circa 2,5 μg/L, după care cantitatea oxidantului crește, atingând valorile de 4,9-9,7 μg/L în a. 2017 și

de 10,5-14,5 $\mu\text{g/L}$ în a. 2018. Creșterea este urmată, în a. 2019, de o descreștere de aproape 3 ori, cantitățile înregistrate fiind de ordinul 3,6-5,6 $\mu\text{g/L}$. Aceeași tendință de majorare a cantității de oxidant, cu atingerea conținutului maxim în a. 2018, se observă și pentru apele r. Răut (14,7 $\mu\text{g/L}$) și r. Ichel (9,2 $\mu\text{g/L}$). Spre deosebire de apele fluviului, unde cantitatea de oxidant în a. 2019, comparativ cu anii 2017-2018, doar s-a micșorat, în apele afluenților scăderea acestuia s-a produs până la lipsa lui. Confruntarea datelor pentru amonte și aval de gura de vărsare, nu relevă despre influența apelor Răutului și Ichelului asupra conținutului (micșorare sau mărire) de H_2O_2 în apele fluviului [43].

În perioada de referință, în apele lac. Ghidighici au fost stabilite valori mai înalte ale H_2O_2 (2,4-13,2 $\mu\text{g/L}$) comparativ cu conținutul acestuia în apele lac. Dănceni (2,5-8,5 $\mu\text{g/L}$), și situație viceversa după cantitatea de substanțe peroxidazice. Se observă aceeași tendință privind dinamica valorilor medii anuale ale conținutului de H_2O_2 ca și pentru restul apelor, cu valori maxime pentru a. 2017, urmate de perioade de descreștere a acestora (aa. 2018-2019). Spre deosebire de apele fluviului și ale afluenților, micșorările conținutului de H_2O_2 față de valorile maxime au fost mai mici, de cel mult 2 ori.

Analiza comparativă a datelor medii anuale privind conținutul de substraturi peroxidazice indică la prezența lor în apele fluviului și ale afluenților începând cu anul 2016, când sunt înregistrate practic cele mai înalte valori de pe durata monitorizării: 1,7-3,5 $\mu\text{g/L}$ în apele fl. Nistru; 3,4 $\mu\text{g/L}$ – r. Răut și 2,8 $\mu\text{g/L}$ – r. Ichel. În perioadele următoare acestea descresc cu până peste 5 ori și chiar până la un ordin. Datele, pentru amonte și aval de gura de vărsare, nu remarcă influența apelor Răutului și Ichelului asupra conținutului (micșorare sau mărire) de substraturi peroxidazice în apele fluviului.

În apele lac. Ghidighici prezența echivalenților reducători a fost semnalată doar o singură dată în a. 2016 (0,2 $\mu\text{g/L}$), pe când în apele lac. Dănceni pe întreaga durată a măsurărilor, doar că cantitățile s-au menținut aproximativ la același nivel (0,2-0,5 $\mu\text{g/L}$).

Comparând valorile medii anuale ale indicatorului capacitatea de inhibiție, remarcăm o dinamică în creștere ușoară a poluării cu substanțe captori de radicali OH a apelor supravegheate în perioada aa. 2015-2017, urmată de o descreștere moderată în anii următori, 2018-2019.

Evoluția proceselor de autopurificare cu radicali, arată că în apele nistrene, în aa. 2015-2016, procesele decurg cu aproximativ aceeași intensitate pe întreg tronsonul supravegheat, menținând gradul de poluare al apelor la nivelul de ușor poluată ($(1,4-2,2) \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$). În următorii ani, 2017-2019, situația se modifică, se constată o majorare de circa 1,5-2,0 ori a valorii indicatorului capacitatea de inhibiție. Aceleași date mai relevă că pe cursul fluviului, grație realizării mai bune a proceselor de autopurificare cu radicali, capacitatea de inhibiție descrește de la $4,8 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ (aval barajul Dubăsari) până la $3,6 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ (a. 2017) și $3,5 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ (a. 2018) în punctul de captare or. Criuleni, și până la $3,3 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ (a. 2017) și $1,5 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ (a. 2018) în punctul de captare terminal or. Vadul

lui Vodă. În a. 2019 micșorarea parametrului a fost de la $3,1 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ (aval barajul Dubăsari) până la $2,6 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ (or. Vadul lui Vodă).

Supravegherea afluenților (r. Răut și r. Ichel) la gura de vărsare, a scos în evidență faptul că prin cantitatea de substanțe ce întrerup lanțul de autopurificare cu radicali prezentă în aceste ape a fost depășită capacitatea de autopurificare radicalică. Valorile înregistrate ale parametrului au fost mai mari decât $5,0 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$, dar nu au întrecut valoarea de $9,0 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$. Chiar dacă r. Răut are un debit mai mare decât r. Ichel, respectiv, și gradul de diluare este mai mare, totuși, capacitatea de autopurificare de substanțe poluante cu proprietăți de captori de radicali OH a fost practic la același nivel în ambele obiecte acvatice pe toată perioada de referință.

Confruntarea potențialului de autopurificare radicalică al lacurilor Ghidighici și Dănceni arată că procesele de autopurificare radicalică sunt mai încetinite în lac. Dănceni. Cel mai înalt grad de poluare cu substanțe captori de radicali OH a fost atestat în lac. Dănceni în a. 2015, când valoarea medie anuală a indicatorului a fost egală cu $12,6 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$. În următorii ani poluarea s-a redus în medie de 1,6 ori, fapt remarcat prin micșorarea parametrului până la valorile cuprinse de limitele ($(5,2-8,7) \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$). Pentru lac. Ghidighici indicatorul capacitatea de inhibiție are valorile puțin mai mici ($(2,5-6,3) \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$) decât valorile acestui indicator pentru apele lac. Dănceni [44].

Rezultatele monitoringului fluviului Nistru în porțiunea evaluată în perioada anilor de studiu indică la următoarele. Datorită proceselor ce decurg în rezervorul de la Dubăsari, apele Nistrului în aval de acesta se caracterizează prin compoziția schimbată, comparativ cu porțiunea Nistrului de sus. Această compoziție chimică a apelor este modificată suplimentar din cauza pătrunderii apelor din afluenții din dreapta – Răut și Ichel.

Rezultatele obținute demonstrează influența vădită a Răutului asupra conținutului ionilor principali și a mineralizării apelor din Nistru. Valorile medii pe toată perioada de investigare denotă creșterea durității apelor Nistrului în aval de vărsare a Răutului cu 15% în comparație cu situația depistată în Nistru în amonte de vărsare a afluentului. La fel, se observă și creșterea mineralizării apelor nistrene cu 10% în aval de vărsare a Răutului. Acest afluent contribuie la creșterea ponderii ionilor de magneziu și sulfat.

Apele afluenților din dreapta a Nistrului – râurilor Răut și Ichel sunt excesiv poluate cu substanțele organice greu degradabile, diverse forme minerale ale elementelor biogene.

Asupra compoziției chimice a Nistrului indirect influențează și alte obiecte acvatice situate pe afluenții săi – lacul Ghidighici, situat pe afluentul Nistrului r. Bâc și lacul Dănceni, situat pe afluentul Bâcului r. Ișnovăț. Aceste obiecte acvatice sunt extrem de poluate cu nutrienții și substanțe organice biodegradabile și greu degradabile.

Calculule efectuate demonstrează că apele din lacurile Ghidighici și Dănceni au alcalinitatea sporită, mineralizarea excesivă, conținutul majorat al ionilor de sodiu, ceea ce poate contribui la salinizarea și alcalinizarea solurilor. Utilizarea acestor ape în scopuri de irigare este limitată.

Supravegherea celor 3 grupe de obiecte acvatică a scos în evidență faptul că atât valorile individuale, cât și mediile anuale indică la cantități scăzute (cca 10 $\mu\text{g/L}$) sau lipsa peroxidului de hidrogen în toate apele investigate, fapt ce demonstrează că a existat un consum constant de oxidant în procesele redox ce susțin capacitatea de autopurificare a apelor naturale, adică în apele monitorizate fluxul de substanțe ușor oxidabile cu H_2O_2 a fost frecvent înalt. Parametrul *capacitatea de inhibiție* relevă tendința de consum constant mai mare a radicalilor OH în apele afluenților și ale lacurilor față de cele ale fluviului, fapt ce indică la prezența substanțelor-captori de radicali OH în cantități mai joase în apele nistrene decât în restul apelor. Nu a fost remarcat impactul afluenților asupra capacității de autopurificare redox a apelor fl. Nistru, iar evaluând general, valorile indicatorilor cinetici caracterizează apele naturale monitorizate ca ecosisteme bunăstarea ecologică a cărora este perturbată reversibil.

Participarea personalului LCȘ Chimie ecologică în proiectul "Mecanisme fizico-chimice a proceselor redox cu transfer de electroni implicate în sistemele vitale, tehnologice și de mediu", director de proiect academicianul Gh. Duca, doctor habilitat, profesor universitar

Începând cu anul 2021 echipa de cercetare a laboratorului face parte din colectivul mare de savanți, care include reprezentanți de la Institutul de Chimie (organizația Lider), Universitatea de Stat din Moldova și Universitatea Tehnică a Moldovei (organizațiile partenere) și care pe parcursul anilor 2021-2023 trebuie să realizeze obiectivele de bază ale proiectului *"Mecanisme fizico-chimice a proceselor redox cu transfer de electroni implicate în sistemele vitale, tehnologice și de mediu"*. Obiectivul principal al echipei din laboratorul Chimie ecologică constă în estimarea influenței unor clase de substanțe asupra stării redox și intensității proceselor de autopurificare radicalică a mediului acvatic prin studiul legităților cinetice și mecanismelor ipotetice de transformare chimică (hidroliză, fotoliză și oxidare) a reducătorilor din clasa tiolilor (cisteina, glutatationul) și vitaminelor (vitaminele din grupa B) în mediul acvatic. În acest context se realizează cercetări privind stabilirea legităților și mecanismelor de transformare redox și fotochimice ale unor substanțe reducătoare în mediul acvatic cu participarea oxigenului dizolvat, peroxidului de hidrogen, ionilor de cupru și fier și diferitor liganzi; se interpretează procesele cu participarea radicalilor liberi în transformările redox ale unor substanțe din clasele nominalizate; se determină încărcătura de antioxidanți ce poate fi acceptată de apele naturale fără a manifesta un impact negativ ireversibil asupra mediului acvatic și se evaluează rolul substanțelor investigate în formarea stării redox a mediului acvatic.

Pentru studiul legităților cinetice de transformare a tiolilor pe exemplul glutatationului (GSH), inițial a fost verificat și calibrat aparatul utilizat. A fost verificată performanța spectrofotometrelor UV-Vis, modelele SP 8001 și T 70+, conform metodelor standard. Au fost înregistrate spectrele de absorbție și identificate patru maxime și minime de absorbție a soluției standard. La lungimile de undă stabilite au fost înregistrate valorile absorbanțelor și calculate abaterile standard. Astfel, erorile medii calculate pentru

ambele spectrofotometre (cca 1,09%) nu depășesc limita specificată în documentația tehnică.

Pentru studiul transformărilor fotochimice ale tiolilor pe exemplul glutatationului (GSH), sunt necesare metode de analiză cantitative cu exactitate înaltă și cu timp de răspuns mic. Astfel, după verificarea performanței aparatajului utilizat, a fost adaptată metoda Ellman de determinare a concentrației grupelor -SH din compoziția tiolilor.

Din motiv că în literatura de specialitate sunt indicate mai multe valori ale coeficientului molar de extincție, a fost stabilit empiric valoarea acestuia, pentru a exclude orice controverse. Astfel, a fost înregistrat spectrul de absorbție în domeniul Vis al anionului TNB^{2-} și s-a confirmat maximumul de absorbție (412 nm). A fost determinată valoarea empirică a coeficientului molar de absorbție al acidului 2-nitro-5-tiobenzoic. Pentru aceasta a fost preparată o serie de soluții de diferite concentrații ale glutatationului și a fost determinată absorbanta fiecăreia. Valoarea medie obținută ($14133,00 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) este apropiată de valoarea determinată de Riddles, prin urmare coeficientul molar de absorbție al acidului 2-nitro-5-tiobenzoic în soluție tampon cu pH-ul 8, este egal cu $14150 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. La fel, a fost stabilit că soluția tampon ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7+\text{HCl}$) poate fi utilizată la determinarea cantitativă a concentrației grupelor -SH libere din compoziția tiolilor prin metoda Ellman.

Dat fiind că în compoziția apelor naturale se regăsesc ionii metalelor de tranziție, în special ionii de Cu(II) și Fe(III), următoarea etapă a constituit-o modelarea sistemelor redox de transformare a GSH în prezența oxigenului dizolvat. Prin urmare, pentru studiul legităților de interacțiune ale GSH cu ionii de Cu(II), a fost modelat sistemul $\text{GSH}-\text{Cu(II)}-\text{O}_2$. Prin analogie cu legitățile de interacțiune a cisteinei cu ionii metalelor de tranziție, a fost aplicată metoda seriilor molare, care permite determinarea compoziției compușilor complecși care se pot forma între GSH și ionii de Cu(II). Spectrul de absorbție în domeniul UV-Vis al amestecului de GSH și ionii de Cu(II) în cantități echivalente a înregistrat un maximum de absorbție la lungimea de undă 296 nm. Ținând cont de aceea că pH-ul mediului poate influența direct procesul de complexare, a fost ajustat pH-ul cu ajutorul soluției tampon fosfat până la valoarea 7, care se încadrează în limitele pH-lui apelor naturale (6,5-8,5). Astfel, au fost identificați mai mulți compuși complecși formați dintre substraturi și anume complecșii în raport molar $[\text{GSH}]:[\text{Cu(II)}]= 1:1; 2:1$ și $4:1$. Așadar, a fost demonstrat că în condiții aerobe, la valori neutre ale pH-lui, glutatationul formează compuși complecși cu ionii de Cu(II) în diferite raporturi molare. Prin urmare, în condițiile apelor naturale, glutatationul va forma compuși complecși cu ionii metalelor de tranziție. În cazul concentrațiilor sporite ale metalelor grele, GSH va îndeplini rolul de detoxicant, eliminând ionii acestor metale din circuitul hidrochimic, iar în cazul unor concentrații mici ale metalelor grele, cum sunt microelementele (Cu, Mn ș.a.), GSH elimină aceste metale, provocând fenomenul de toxicitate, modificându-le biodisponibilitatea. Ulterior, au fost studiate, pe sisteme model, transformările fotochimice ale GSH prin modelarea *fotolizei directe* (sistemul I). În calitate de sursă de iradiere a fost selectată lampa policromatică model DRT-400 spectrul de emisie al căreia cuprinde toate maximumurile substratelor adăugate. Dat fiind

că în compoziția apelor naturale sunt prezenți și ionii metalelor de tranziție, în special ionii de Cu(II) și Fe(III), aceștia au fost adăugați ca substrat la modelarea sistemelor (sistemul II). Totodată, literatura de specialitate indică despre o posibilă influență a mineralizării apelor asupra intensității transformărilor fotochimice ale poluanților, din acest motiv a fost modelat al III-lea sistem, cu adăugarea ionilor bicarbonat - ioni dominanți în apele cu mineralizare joasă. Astfel, pentru studiul fotolizei directe au fost modelate 3 sisteme:

1. GSH-hv;
2. GSH-Mⁿ⁺-hv, unde: Mⁿ⁺- ionii de Cu(II) și Fe(III);
3. GSH-HCO₃⁻-hv.

Cinetica procesului de fotoliză a fost urmărit după doi parametri: constanta efectivă de viteză și timpul de înjumătățire (Tab. 17). Conform valorilor constantelor de viteză s-a depistat că ionii de Fe(III) catalizează mai puțin eficient intensitatea fotolizei, probabil din cauza valorilor neutre ale pH-lui sistemelor modelate, la care ionii de Fe(III) trec în forma suspendată. O creștere a vitezei fotolizei s-a înregistrat la adăugarea ionilor de Cu(II) în sistem.

Tabelul 17

Valorile constantelor efective de viteză și timpului de înjumătățire la fotoliza glutatationului

Sistem model	$k \cdot 10^4, s^{-1}$	$\tau_{1/2}$
GSH-hv	2,04	56 min 38 s
GSH-Fe(III)-hv	3,36	34 min 23 s
GSH-Cu(II)-hv	3,90	29 min 37 s
GSH-HCO ₃ ⁻ -hv	11,4	1 min 8 s

Modificarea mineralizării sitemelor modelate a avut un impact considerabil asupra intensității fotolizei, astfel că valoarea constantei de viteză este cu un ordin mai mare (Tab. 17). O astfel de creștere a intensității fotolizei GSH ar putea fi explicată de disocierea grupei tiolice grație creșterii valorii pH-ului sistemului (Fig. 8).

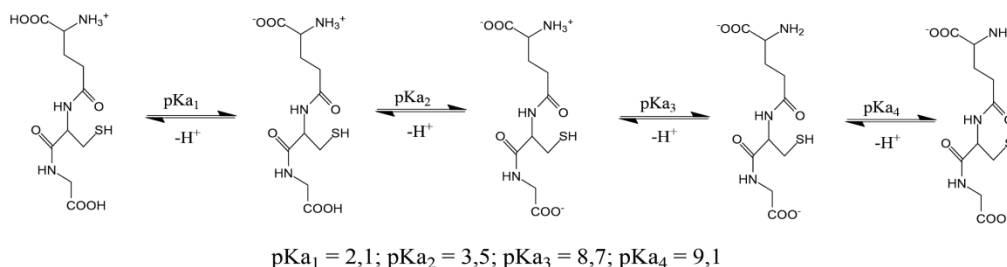


Fig. 8. Mecanismul de disociere a moleculei de glutatation

Formarea ionului tiolat a fost demonstrată de deplasarea batocromă a maximului de absorbție al soluției de glutatation. Totodată, s-a observat că odată cu deplasarea batocromă a maximului de absorbție are loc extinderea benzii de absorbție. Lărgirea benzii de absorbție în transformările fotochimice duce la creșterea intensității acestor procese. Astfel, pentru a determina dacă creșterea intensității fotolizei are loc

doar grație creșterii pH-ului, a fost modelată fotoliza directă a glutationului la diferite valori ale pH-ului. Valorile constantelor de viteză demonstrează că ionul tiolat posedă o reactivitate mai înaltă. Totuși valorile obținute ale constantei sunt mai mici comparativ cu cea pentru sistemul $\text{GSH-HCO}_3^- \text{hv}$. Astfel, se poate presupune că mineralizarea contribuie la sporirea intensității transformărilor fotochimice ale GSH.

Glutationul (GSH) s-a supus transformărilor fotochimice la diferite surse de iradiere, inclusiv simulatorul solar, care emite radiații apropiate de radiațiile emise de Soare. În rezultatul iradierii soluțiilor model, s-a determinat că GSH se supune fotolizei directe, induse și sensibilizate. Pentru cuantificarea fotolizei directe a GSH s-a determinat randamentul cuantic al procesului și s-a constatat că este mult subunitar, de ordinul 10^{-2} - 10^{-5} , ceea ce se explică prin faptul că în soluții are loc dezactivarea moleculelor excitate fotochimic, în urma ciocnirii cu moleculele solventului și totodată spectrul de absorbție al GSH coincide mai puțin cu spectrele de emisie ale surselor de iradiere și probabilitatea inițierii reacțiilor fotochimice este mult mai mică.

S-a constatat că GSH se supune fotolizei induse cu H_2O_2 , mult mai efectiv în absența ionilor de Cu(II) și Fe(III) la toate sursele folosite în studiu și vitezele de fotoliză indusă a acestora depind direct proporțional de concentrația substratului și mai mult a H_2O_2 , a ionilor de Cu(II) și Fe(III) în sistem precum și de fluxul de fotoni și spectrul de emisie al surselor de iradiere. S-a confirmat faptul că GSH leagă ionii de Cu(II) și Fe(III) în compuși complecși.

S-a determinat că GSH se supune fotolizei sensibilizate cu substanțe humice (SsH). Din rezultatele obținute pe sisteme model, se poate concluziona că substanțele humice prezente în sistemele acvatice, la iradiere cu razele solare vor contribui la accelerarea procesului de degradare a GSH pe două căi principale, în primul rând poate transmite energia de excitare substratelor, rezultând degradarea acestora și pe de altă parte sensibilizatorii pot transmite energia de excitare electronică oxigenului dizolvat din apă, cu formarea particulelor active, care ulterior pot conduce la oxidarea substratelor.

S-a demonstrat că GSH, este un acceptor efectiv de radicali OH, respectiv conduce la diminuarea intensității proceselor de autopurificare a sistemelor acvatice. La fel s-a demonstrat că GSH interacționează cu ionii de Cu(II) și Fe(III) cu formarea de compuși complecși astfel pe de o parte se exclud ionii de Cu(II) și Fe(III) care sunt principalii catalizatori la generarea radicalilor OH, din sistemele acvatice, iar pe de altă parte s-a demonstrat că compușii formați sunt mult mai reactivi cu radicalii OH în comparație cu GSH, respectiv conduc la consumul unei cantități mai mari de radicali OH din sistemele acvatice. Aceasta având o influență negativă asupra proceselor de autopurificare a sistemelor acvatice.

Pentru extrapolarea legărilor la sistemele reale, în perioada vizată a fost evaluată starea redox a unor corpuri de apă ce fac parte din bazinul hidrografic al fluviului Nistru prin determinarea conținutului de reducători peroxidazici- compuși tiolici.

Totodată, pentru eliminarea interferențelor la determinarea optică a conținutului de compuși tiolici, provocate de acizii humici, probele de apă au fost trecute prin filtru cu diamentrul porilor 0,45 μm . După filtrarea probelor, conținutul tiolilor a scăzut în medie de 2 ori în cazul apelor râului Ichel și lacului Dănceni.

Pentru a stabili încărcătura de tiol glutation din sistemul acvatic care nu va periclita capacitatea de autopurificare a acestuia s-a realizat aplicarea parametrilor redox și a microcosmelor în evaluarea aportului proceselor de transformare a glutationului la formarea proprietăților redox ale mediului acvatic. Tipul de sistem utilizat în cercetare a fost microcosmul, model al ecosistemului menținut în ambianță de laborator, utilizând în calitate de ecosistem natural apele lacului Dănceni. Au fost selectate apele acestui lac, dat fiind faptul că monitorizarea, de mai mulți ani, efectuată asupra lacului au scos în evidență o stare de poluare cronică a acestor ape. Concentrațiile glutationului au fost alese în așa fel ca să modeleze situația de poluare în apele lacului și au fost, cu circa două ordine mai mari decât conținutul total de tioli ($\sim 10^{-6}$ M) stabilit în sistemul acvatic natural și au constituit: $0.8 \cdot 10^{-4}$ M (I); $1.0 \cdot 10^{-4}$ M (II); $1.5 \cdot 10^{-4}$ M (III); $2.0 \cdot 10^{-4}$ M (IV). Volumul fiecărui sistem cu apă naturală a constituit 5.0 L. Au fost realizate 2 serii de modelări, cu apă din sezonul de primăvară (luna martie) și cu apă de vară (luna iunie). Capacitatea de autopurificare a fost supravegheată după parametrii de calitate: gradul de saturație cu oxigen (GS), oxidabilitatea permanganatometrică (CCO_{Mn}) și capacitatea de inhibiție ($\sum k_i \cdot [S_i]$).

Unul dintre parametrii principali de calitate ai ecosistemelor acvatice este gradul de saturație cu oxigenul dizolvat, acesta participă atât în procesele de oxidare biochimice, cât și chimice din interiorul apelor naturale. Măsurările preliminare au demonstrat o saturație cu oxigen peste valoarea maximă (100%) a apelor lacului în luna martie și un deficit de oxigen de aproape 50% în apele din luna iunie. În primele 24 de ore, gradul de saturație cu oxigen a înregistrat descreșteri cu peste 30% în sistemele cu ape de primăvară poluate cu glutation. De unde se poate deduce că sistemul de autopurificare a apelor lacului Dănceni a reacționat la pătrunderea poluantului prin punerea în funcțiune a proceselor de autopurificare cu participarea oxigenului. În următoarele zile conținutul oxidantului practic nu s-a modificat, fie ușor a descrescut (I), fie a înregistrat fluctuații ușoare în sensul creșterii sau descreșterii (II-IV). Faptul că în următoarele zile nu are loc restabilirea saturației cu oxigen poate fi explicată prin aceea că în apele de primăvară nu sunt încă dezvoltate suficient algele fotosintetizatoare, iar resorbția oxigenului din atmosferă, fiind un proces fizic lent, nu poate suplini rapid deficitul de oxigen care s-a format ca urmare a consumului.

O altă situație se atestă în cazul condițiilor de vară. Ecosistemul nu a implicat imediat oxigenul ca răspuns la poluarea accidentală. Adăugarea tiolului nu a modificat saturația cu oxigen în sensul descreșterii, dar, mai degrabă, s-a atestat o creștere ușoară, de până la 20% a conținutului de oxidant în primele 24 h. O descreștere moderată a gradului de saturație s-a produs după trecerea a 24 h, adică peste 48 h de la adăugarea tiolului. Realizarea fenomenului de poluare în ecosistemul natural, odată cu adăugarea glutationului, este confirmată de creșterea valorilor oxidabilității permanganatometrice.

Atenuarea poluării s-a produs în primele 24 h, atât în sistemele pe bază de ape de primăvară, cât și în cele pe bază de ape de vară. Având în vedere că măsurările au indicat la diminuarea gradului de saturație cu oxigen în apele de primăvară în primele 24 de ore, se poate conchide că descreșterea poluării confirmată de parametrul CCO_{Mn} a avut loc datorită proceselor de oxidare cu participarea oxigenului. În cazul apelor de vară, parametrul GS nu a susținut participarea activă a oxigenului în eliminarea poluării provocate de glutatation, respectiv micșorarea valorilor parametrului CCO_{Mn} poate fi atribuită altor procese de autopurificare specifice sistemelor acvaticice așa ca cele fizice și chimice cu participarea altor oxidanți. Descreșterea parametrului CCO_{Mn} este mai accentuată pentru apele de vară, în medie, de 1.6 ori mai mare față de valorile sistemelor cu ape de primăvară. Având în vedere că turbiditatea apelor de vară (451 mg SiO_2/L) o depășește de cca 2.2 ori pe cea de primăvară (206 mg SiO_2/L) poate fi înaintată supoziția că micșorarea poluării în apele de vară s-a produs ca urmare a implicării procesului de precipitare.

Măsurările preliminare, până la adăugarea glutatationului, efectuate asupra apei naturale, atât din sezonul de primăvară, cât și de vară au confirmat poluarea acestor ape cu substanțe cu proprietăți de captori de radicali OH. În apele de vară conținutul acestor substanțe era de aproape 2 ori mai mare decât în sezonul de primăvară. Valorile indicatorului cinetic măsurat la 2 ore de la începerea experimentului, timpul urmat de la adăugarea în apa naturală a glutatationului, au semnalat despre amplificarea poluării sistemelor cu substanțe-captori de radicali OH. În raport cu referința, valoarea parametrului capacitatea de inhibiție în microcosmele cu glutatation a crescut de 2 și mai multe ori. Peste 24 h, indiferent de apă, de primăvară sau vară, se atestă o micșorare a capacității de inhibiție, mai accentuată fiind pentru sistemele cu concentrații mai mari ale tiolului (III, IV). În următoarea perioadă, pentru ambele serii, se observă descreșterea lentă a parametrului, care indică la eliminarea poluării în sisteme, dar, totodată aceasta rămâne încă mai înaltă față de sistemul de referință.

Așadar, cercetările au demonstrat că pentru eliminarea poluării provocate de glutatation, sistemul de autopurificare a ecosistemului apelor lacului Dănceni consumă oxidanții din ape, oxigenul dizolvat și forma activă a oxigenului, radicalii OH. Sistemul de autopurificare chimico-biologic al ecosistemului poate neutralizat, timp de până la 24 h, efectul de poluare accidentală cauzat de glutatationul cu concentrația inițială de până la $0.8 \cdot 10^{-4}$ M. Pentru poluarea cu concentrații mai mari de tiol potențialul de autopurificare a sistemului acvatic nu are capacități suficiente.

Concluzii

Generalizând cele expuse, este evident că autoepurarea apelor naturale în condiții prielnice este cauzată de un ansamblu de procese fizice, biologice și chimice. În domeniul evaluării și prognozării proceselor fizice și biologice cu rol determinant în autoepurarea apelor au fost obținute succese remarcabile prin aplicarea metodelor hidrodinamice, fizico-matematice, biologice și biochimice, elaborate de savanți și practicieni. Procesele chimice de autoepurare sunt relativ puțin studiate în lume, dar

anume în acest domeniu în Republica Moldova se realizează pe parcursul ultimelor decenii, sub conducerea academicianului Gheorghe Duca, un șir de cercetări complexe ce țin de metodele de evaluare și apreciere cantitativă a transformărilor chimice ale poluanților în mediul acvatic.

Ca rezultat, au fost acumulate mai multe argumente convingătoare în favoarea rolului însemnat pe care îl au procesele chimice în restabilirea calității mediului ambiant, inclusiv al hidrosferei. Această concluzie este confirmată de rezultatele obținute în: cercetarea legităților cinetice ale transformărilor redox- catalitice ale poluanților în sisteme acvatice în prezența ionilor și compușilor complecși ai cuprului și fierului; examinarea proceselor de autoepurare chimică a sistemelor acvatice; elaborarea parametrilor noi de estimare a calității apelor naturale și crearea bazei de date privind caracteristicile calitative ale transformărilor chimice ale poluanților; studierea stării redox cinetice a apelor de suprafață; propunerea metodelor de estimare complexă a stării obiectivelor acvatice.

Cercetările științifice prioritare în domeniul chimiei ecologice a apelor naturale includ și studiul proceselor de autoepurare chimică a sistemelor acvatice. Pentru aceasta se efectuează cercetări în baza sistemelor model privitoare la cinetica și mecanismele proceselor redox-catalitice, prin radicali liberi și fotochimice, ce duc la transformarea unei diversități largi de substanțe poluante; se studiază capacitatea de autoepurare a apelor de suprafață din Moldova cu aplicarea metodelor de evaluare a stării redox și a parametrilor cinetici, precum și prin metodele tradiționale de analiză a apelor; se elaborează indicatori noi, semnificativi, cu privire la calitatea apelor naturale și capacitatea lor de autoepurare, precum și recomandări pentru implementarea lor; se creează baza de date privind caracteristicile calitative ale transformărilor chimice ale poluanților.

Noutatea acestor cercetări constă în aplicarea metodelor cinetice în: studiul proceselor și estimarea nivelului de autopurificare a mediului acvatic; estimarea rolului substanțelor investigate în formarea stării redox a mediului acvatic; acțiunea substanțelor cercetate asupra proceselor de autopurificare radicalică a mediului acvatic; studiul dinamicii sezoniere a stării redox a apelor de suprafață și corelarea acestui parametru cu dinamica capacității de inhibiție a apelor, concentrația radicalilor OH și prezența substanțelor care au fost investigate în condițiile de laborator. Realizarea acestor cercetări face posibilă descrierea detaliată a proceselor din sistemele chimice și biochimice și elucidează un șir de fenomene din natura vie.

Rezultatele cercetărilor se aplică pentru cunoașterea fenomenelor de transformare redox-catalitică ale unor substanțe din diferite clase în apele naturale. Valorile constantelor reacțiilor de transformare chimică ale substanțelor examinate în condiții de laborator se utilizează la estimarea eficacității proceselor de autoepurare a apelor naturale. Spectrul larg al parametrilor fizico-chimici (cum sunt conținutul substanțelor organice, a radicalilor OH, a peroxidului de hidrogen și capacitatea de inhibiție a apelor naturale) se folosește pentru o apreciere mai complexă a stării ecologice a apelor naturale și pentru prevenirea efectelor negative.

Valoarea științifică a rezultatelor obținute sub conducerea academicianului Gheorghe Duca rezultă din aportul cercetărilor la dezvoltarea teoriei catalizei omogene prin idei noi cu privire la oxidarea redox a poluanților în soluții apoase. Introducerea teoriei catalizei omogene redox în procesul de instruire contribuie la aprofundarea cunoștințelor cu privire la procesele din mediul ambiant și va face posibilă prognozarea consecințelor ecologice în funcție de sarcina antropică asupra obiectivelor acvatice.

Așadar, cercetările în domeniul chimiei ecologice a apelor naturale demonstrează într-un mod argumentat și sigur că aplicarea parametrilor cinetici în estimarea stării obiectivelor acvatice reprezintă o complementare necesară la parametrii hidrochimici care se determină tradițional. În cazurile situațiilor critice pe diverse obiecte acvatice (pieirea în masă a peștilor, deversările unor cantități sporite de substanțe poluante etc.), aplicarea metodelor de determinare a peroxidului de hidrogen în apă, a stării redox, a capacității de inhibiție și a concentrației staționare de radicali liberi pot deveni necesare pentru aplicarea acțiunilor urgente de ameliorare a situației.

Și pe viitor, discipolii academicianului Gheorghe Duca vor urma această cale de descoperire fascinantă a chimiei ecologice a apelor, care deschide secretele sale pentru cei pasionați de cunoaștere, cercetare, restabilire și păstrare a leagănului vieții – APA.

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

Bibliografia

1. ДУКА, Г. Г. *Исследование самоочищающей способности природной воды в модельных условиях* / Г. Г. Дука, Н. В. Горячева, Л. С. Романчук // *Водные ресурсы*, 1996, Т. 23, Nr. 6, p. 668–671.
2. DUCA GH. *Methodological aspects of the pesticides' chemical transformation study in water* / Gheorghe Duca, Ala Reznik, Dumitru Batîr // *Cellulose chemistry and technology*, 1996, Vol. 30
3. DUCA GH. *Investigation of the natural water self-purification capacity under simulated conditions* / Gheorghe Duca, N. V. Goryacheva, L. S. Romanciuc // *Water resources*, 1996, Vol. 23, Nr. 6, p. 619–623.
4. DUCA GH. *Free radicals in natural water* / Gheorghe Duca // *Free Radicals in Biology and Environment*, Dordrecht, 1997, p. 475–489. – (NATO ASI Series. 3. High Technology. Vol.27).
5. ДУКА Г. *Научное исследование в области технологии очистки питьевой и сточной воды* / Георге Дука // *Сборник рефератов НИР и ОКР / МолдНИИТЭИ, Ch.*, 1998, p. 129–130.
6. DUCA GH. *Starea factorilor de mediu din Republica Moldova*/Gheorghe Duca, Ion Stoleru, Alexandru Teleuță; Min. Ecologiei, Construcțiilor și Dezvoltării Teritoriului al RM, Banca Mondială, ONG „Ecospectru”, Chișinău, Grafema

- Libris, 2003, 79 p.
7. DUCA GH. *Ecological Chemistry: monografie* / Gheorghe Duca, Iu. Scurlatov; Univ. de Stat din Moldova. Chișinău: CE USM, 2002, 289 p.
 8. DUCA GH. *Procese de poluare și autoepurare a apelor naturale: pentru uzul studenților* / Gheorghe Duca, Viorica Gladchi, Lidia Romanciuc; Univ. de Stat din Moldova. Chișinău: CE USM, 2002, 144 p.
 9. DUCA GH. *Redox Catalysis and Ecological Chemistry: monografie*/Gheorghe Duca, Yu. Scurlatov, A. Sycev. Chișinău: CE USM, 2002, 316 p.
 10. СЫЧЕВ, А. Я. *Фундаментальные и прикладные аспекты гомогенного катализа металлокомплексами: Оксидные и пероксидные системы. Vol. 1: монография*/А. Я. Сычев, Г. Г. Дука; Молд. Гос. Ун-т. Chișinău: CE USM, 2002, 442 p.
 11. СЫЧЕВ, А. Я. *Фундаментальные и прикладные аспекты гомогенного катализа металлокомплексами: Оксидные и пероксидные системы. Vol. 2: монография* / А. Я. Сычев, Г. Г. Дука; Молд. Гос. Ун-т. Chișinău : CE USM, 2002, 332 p.
 12. ДУКА, Г. Г. *Экологическая химия сточных вод в условиях МССР* / Г. Г. Дука, Ю. И. Скурлатов, Е. В. Штамм. Кишинев: МолдНИИНТИ, 1986, 54 p.
 13. DUCA GH. *Peroxidul de hidrogen și starea redox a apelor naturale* / Gheorghe Duca, Viorica Gladchi // *Anale șt. Seria Științe chimico-biologice / Univ. de Stat din Moldova*, Chișinău, 2000, p. 330–333.
 14. DUCA GH., GLADCHI V., ROMANCIUC L. *Procese de poluare și autoepurare a apelor naturale* Chișinău, CEP USM, 2002, 167 p.
 15. Centrul Științific Chimia Aplicată și Ecologică. În: *Mediul ambiant. Revista științifică, de informație și cultură ecologică*, nr. 3(3), august-septembrie 2002, p. 40.
 16. BUNDUCHI E. *Procese de autopurificare chimică a apelor naturale în prezența hidrochinonei*. În: *Analele șt. ser. chim.-biolog. Univ. de Stat din Moldova*. 2006, p. 515-518.
 17. GLADCHI V., GOREACEVA N., CĂLUGĂREANU N. *Forming of water quality in the Valea Morilor reservoir. The second international conference on Ecological Chemistry, Abstract Book. October 11-12, 2002, chisinau, Republic of Moldova*, p. 41.
 18. GLADCHI V., GOREACEVA N., BORODAEV R. *Caracteristica hidrochimică a apelor fluviului Nistru în porțiunea s.Naslavca-or.Dubăsari. Managem. integral al resurselor naturale din bazinul transfrontalier al fluviului Nistru. – Chișinău: Eco-Tiras, 2004, p.89-94.*
 19. ГОРЯЧЕВА Н., ГЛАДКИЙ В., БУНДУКИ Е., БОРОДАЕВ Р., МАРДАРЬ И. *Ионный состав и жесткость вод среднего Днестра*. În: *Revista științifică Studia universitatis, seria Științe ale naturii*, Nr.1, Chișinău, 2007, p.233-238.
 20. BORODAEV R., GOREACEVA N., GLADCHI V., BUNDUCHI E., CUTTER GR. C., CUTTER L. *Formele de migrare a cuprului și fierului în apele Nistrului medial*. În: *Revista științifică Studia universitatis, seria Științe ale naturii*, Nr.1,

- Chișinău, 2007, p. 229-232.
21. BUNDUCHI E. Starea redox și valoarea biologică a apelor fluviului Nistru. În: În: сб. Управление бассейном трансграничной реки Днестр и водная рамочная директива Европейского союза. ECO-TIRAS, Chisinau, 2004, с. 63-656.
 22. DUCA GH., BUNDUCHI E., GLADCHI V., ROMANCIUC L., GOREACEVA N. *Estimation of the natural water self-purification capacity from the kinetic standpoint*. Chemistry Journal of Moldova, V 3, Nr. 1, 2008, pp. 10-21.
 23. GLADCHI V., GOREACEVA N., DUCA GH., BUNDUCHI E., ROMANCIUC L., MARDARI I., BORODAEV R. *The Study Redox Conditions in the Dniestr River*. Chemistry Journal of Moldova, V 3, Nr. 1, 2008, pp. 70-76).
 24. GLADCHI V., GOREACEVA N., BORODAEV R. Caracteristica hidrochimică a apelor fluviului Nistru în porțiunea s. Naslavca-or. Dubăsari. Managem. integral al resurselor naturale din bazinul transfrontalier al fluviului Nistru. – Chișinău: Eco-Tiras, 2004, p.89-94.
 25. BUNDUCHI E., DUCA GH., GLADCHI V., GOREACEVA N., MARDARI I. Assessment of kinetic parameters in the water of the Nistru course in the section Naslavcea-Dubasari. Chemistry Journal of Moldova, volume 1, N1, 2006, pp.68-73.
 26. DUCA GH., BUNDUCHI E., GLADCHI V., ROMANCIUC L., GOREACEVA N. Estimation of the Natural Water Self-Purification capacity from the Kinetic Standpoint. Chemistry Journal of Moldova, 2008, vol. 3, no.1, p 10-21.
 27. GLADCHI V., GOREACEVA N., ROMANCIUC L., BUGA E. Rolul pesticidelor DDT și DDE în procesele de autopurificare a sistemelor acvatice. Revistă Științifică Universității de Stat din Moldova, 2008, no. 2(12), p. 207-211.
 28. GLADCHI, V. Participarea pesticidului deltametrina în procese de autopurificare fotochimică a mediului acvatic. În: *Studia Universitatis (Seria Științe Reale și ale Naturii)*, 2019, nr. 6 (126), pp.59-67.
 29. GOREACEVA N. *Problemele apelor de suprafață ale Republicii Moldova / Nelly Goreaceva, Lidia Romanciuc, Gheorghe Duca // Anale șt. Ser. Științe chimico-biologice / Univ. de Stat din Moldova, Chișinău, 2000, p. 367–373.*
 30. *Starea ecologică a apelor de suprafață în Republica Moldova / GHEORGHE DUCA, NELLI GOREACEV, LIDIA ROMANCIUC, VIORICA GLADCHI // Intellectus: rev. inventatorilor și cercetătorilor, 1999, Nr. 4, p. 62–68.*
 31. DUCA GH. *Poluarea și autopurificarea râului Prut / Gheorghe Duca, Nelli Goreaceva, Lidia Romanciuc // Anale șt. Seria Științe chimico-biologice / Univ. de Stat din Moldova, Chișinău, 1998, p. 71–74.*
 32. *The Role of Ecological Chemistry in Pollution Research and Sustainable Development : Proc. of the NATO Advanced Research Workshop, Chisinau, Moldova, 8–11 October 2008 / ed. by Ali Müfit Bahadır, Gheorghe Duca. Dordrecht : Springer, 2009, 308 p. – (NATO Science for Peace and Security Ser. C: Environmental Security).*
 33. GH. DUCA; V. GLADCHI; N., GOREACEVA; E., BUNDUCHI; R., BORODAEV; A., LIS; L., ANGHEL; O., ȘURÎGHINA; L., ROMANCIUC.

- Impactul afluenților din dreapta asupra calității apelor fluviului Nistru în perioada de primăvară a anului 2009. *Revistă științ. Studia Universitatis, seria Științe ale Naturii*. 2010, nr.1(31), p. 146-155.
34. ГОРЯЧЕВА, Н.; В., ГЛАДКИЙ; Г., ДУКА; Е., БУНДУКИ; Р., БОРОДАЕВ; О., ШУРЫГИНА. Формирование химического стока р. Реут в условиях 2009 года. *Revistă științ. Studia Universitatis, seria Științe ale Naturii*. 2010, nr.1(31), p. 158-162.
35. GLADCHI V., GOREACEVA N., DUCA GH., BUNDUCHI E., BORODAEV R., ȘURÎGHINA O., LIS A. Chemical Compozition of Right Bank tributaries of Nistru River and Their General Impact. In the Management of Water Quality in Moldova, Edited by Springer. 2014, pp. 81-96.
36. JAMES MAGUIRE. Chemical and Photochemical Isomerization of Deltamethrin. – Canada: Centre for Inland Waters, 1999. – 1613-1617p.
37. KRISTIN E. DAY. Transformation Products and Aquatic. – Canada: National Water Research Institut, 1991. – 241p.
38. GLADCHI V. Participarea pesticidului deltametrina în procese de autopurificare fotochimică a mediului acvatic. În: *Studia Universitatis (Seria Științe Reale și ale Naturii)*, 2019, nr. 6 (126), pp.59-67.
39. ГЛАДКИЙ В.И. Химический состав и загрязнение вод среднего Днестра в период 2015-2019 годов. *InterConf*, (41), Proceedings of the 7th International Scientific and Practical Conference SCIENTIFIC HORIZON IN THE CONTEXT OF SOCIAL CRISES, TOKYO, JAPAN, 6-8.02.2021, TOKYO-2021, p. 851-859.
40. ГОРЯЧЕВА Н.В., ГЛАДКИЙ В.И., БУНДУКИ Е.Г.. Кислородный режим вод нижнего Днестра в 2015-2016 гг. Materialele Conferinței internaționale “Интегрированное управление трансграничным бассейном Днестра: платформа для сотрудничества и современные вызовы”. Tiraspol, 26-27 octombrie 2017, pp. 64-67.
41. ГОРЯЧЕВА Н., ГЛАДКИЙ В., БУНДУКИ Е. Исследование взаимосвязи бихроматной и перманганатной окисляемости вод Днестра и его притоков. *Studia Universitatis Moldaviae, Seria Științe Reale și ale Naturii*. 2017, nr. 6 (106), 120-123.
42. GLADCHI V., GOREACEVA N., BUNDUCHI E. Substanțele organice în apele Nistrului Mijlociu. *Studia Universitatis Moldaviae, Seria Științe Reale și ale Naturii*. 2016, nr. 6 (96), p. 121-125.
43. BUNDUCHI ELENA, GLADCHI VIORICA. Evaluarea, în baza produselor de activare ale oxigenului, a poluării și a autopurificării prin procese redox a unor ape naturale. *Studia Universitatis Moldaviae, Seria “Științe reale și ale naturii”*, 2020, nr.1(131), p.48-52.
44. GLADCHI, V., BUNDUCHI, E., ROMANCIUC, L. Ecological Chemistry of the natural water. În: “*Handbook of Research on Emerging Developments and Environmental Impacts of Ecological Chemistry*”. Red. Gh. Duca, A. Vaseashta. Ed.: IGI Global, SUA, 2020, pp. 196-211.