

CZU: 543.3 + 504.45.054

DOI: <http://doi.org/10.5281/zenodo.3953838>

EVALUAREA, ÎN BAZA PRODUSELOR DE ACTIVARE ALE OXIGENULUI, A POLUĂRII ȘI A AUTOPURIFICĂRII PRIN PROCESE REDOX A UNOR APE NATURALE

Elena BUNDUCHI, Viorica GLADCHI

Universitatea de Stat din Moldova

Lucrarea de față prezintă rezultate ale supravegherii proceselor de poluare și autopurificare a unor ape naturale susținute de H_2O_2 și radicalii OH, din perioada anului 2019. Obiectele monitorizate au fost fl. Nistru, afluenții săi r. Răut și r. Ichel, la gurile de confluență cu fluviul, precum și două lacuri de acumulare amplasate în bazinul hidrografic al fl. Nistru, Ghidighici și Dănceni.

Valorile atestate indică la existența unor cantități scăzute sau chiar lipsa peroxidului de hidrogen, precum și la prezența unor concentrații importante de substanțe ce întrerup lanțul de autopurificare cu radicalii OH. Acest fapt demonstrează că a existat un consum constant de produse de activare ale oxigenului în procesele redox ce susțin capacitatea de autopurificare a apelor naturale monitorizate.

Cuvinte-cheie: *oxigen, peroxid de hidrogen, radicali hidroxil, proces redox, autopurificare, râul Nistru, afluenți, lacuri.*

ASSESSMENT OF THE POLLUTION AND SELF-PURIFICATION THROUGH OXYGEN ACIVATORS PRODUCTS OF SOME NATURAL WATERS

In this work we present the assessment of pollution and water self-purification process supported by H_2O_2 and OH radicals for the year 2019. The monitored objects were the Nistru river, its tributaries, the Răut and the Ichel rivers, also the confluence with the Nistru river, and the two accumulation lakes, the Ghidighici and the Dănceni in the Nistru river basin.

Our results show the low concentrations or lack of H_2O_2 and high concentrations of the compounds which stops the self-purification chain-processes through OH radicals. This can be explained by a constant consumption of the oxygen activation products in the self-purification processes of monitored natural waters.

Keywords: *oxygen, hydrogen peroxide, hydroxyl radicals, redox process, self-autopurification, the Dniester River, tributary, lakes.*

Introducere

Apa este unul dintre componentele fundamentale ale mediului ambiant, fiind resursa naturală cu un rol multiplu în viața economică și, mai ales, fiind mediul de viață pentru hidrobionți. Apele rezultate din activitățile umane aduc cu sine în cursurile de ape de suprafață substanțe străine compoziției naturale; ca rezultat, se produce diminuarea valorii biologice de habitare pentru comunitatea acvatică care se manifestă prin efecte, ca: moartea puietului de pește și a peștelui matur, formarea sistemelor enzimactice defecte la hidrobionți, dezvoltarea algelor albastre-verzui [1,2]. Multiple cercetări pe diferite ape naturale au relevat că parametrii hidrochimici și hidrobiologici nu indică tendința sau chiar instaurarea situațiilor critice. Această concluzie a reclamat revizuirea și complementarea normativelor de calitate a apelor cu indicatori noi, susceptibili să atenționeze despre dezvoltarea unor asemenea fenomene în obiectele acvatice. Ca rezultat al investigațiilor de laborator și al cercetărilor pe diferite ape naturale a fost identificat rolul produselor din ciclul biogeochimic al oxigenului, al peroxidului de hidrogen și al radicalilor OH în semnalarea și, totodată, în prevenirea dezvoltării efectelor de toxicitate față de hidrobionți. S-a demonstrat că aceste particule sunt antrenate activ în procesele redox de transformare a substanțelor poluante în apele naturale, procese care asigură capacitatea de autopurificare a acestora și previn formarea și manifestarea factorilor toxici față de comunitatea acvatică [1-5].

Material și metode

Obiectele monitorizate au fost apele fl. Nistru, în segmentul barajul Dubăsari–or.Vadul lui Vodă, ale afluenților, r. Răut și r. Ichel, la gurile de confluență cu fluviul și apele a două lacuri de acumulare amplasate în bazinul hidrografic al fl. Nistru, Ghidighici și Dănceni. Probele de apă au fost colectate din stratul de la suprafață ($h = 0,5$ m).

Luând în considerare că pentru apele naturale ciclul biogeochimic al oxigenului este indispensabil realizării proceselor redox de autopurificare, care, la rândul lor, asigură calitatea acestora, au fost efectuate măsurări privind concentrația unor componenți ai ciclului oxigenului. În apele supravegheate a fost determinat conținutul de H_2O_2 și al substanțelor oxidate de către acesta (reducători peroxidazici, Red), multe dintre care au și statut de poluant. A fost stabilită, în baza concentrației H_2O_2 și a reducătorilor, starea redox cinetică a apelor (*ox./inst./red.*). Gradul de poluare a apelor cu substanțe captori de radicali OH a fost evaluat după indicatorul capacitatea de inhibiție ($\Sigma k_i S_i, s^{-1}$). Determinările au fost efectuate conform metodelor descrise în [6].

Rezultate și discuții

Investigațiile din domeniu au constatat că pentru desfășurarea procesului de autopurificare și a activității metabolice normale a hidrobionților este necesară prezența în apele naturale, pe lângă oxigen, a peroxidului de hidrogen în concentrații de ordinul 10-100 $\mu\text{g/L}$ [1-3]. Examinând valorile obținute pentru acest oxidant, deducem că în apele investigate ele au fost frecvent mai aproape de limita inferioară a ecartului de valori și au fost cuprinse în următoarele diapazoane: 5,4-11,0 $\mu\text{g/L}$, fl. Nistru; 8,3-18,4 $\mu\text{g/L}$, lac. Ghidighici; 10,0 $\mu\text{g/L}$, lac. Dănceni (Fig.1 a, b).

Urmărind evoluția concentrației H_2O_2 în apele monitorizate, constatăm alternarea perioadelor cu dominanța concentrației oxidantului peste cea a reducătorilor (lunile februarie, mai, octombrie), fie situația inversă (lunile aprilie, iunie), atât pentru apele fl. Nistru, cât și pentru cele ale lacului Dănceni. În apele afluenților Răut și Ichel H_2O_2 fie lipsea (lunile aprilie, iunie), fie concentrația acestuia era egală cu cea a reducătorilor (lunile februarie, mai, octombrie).

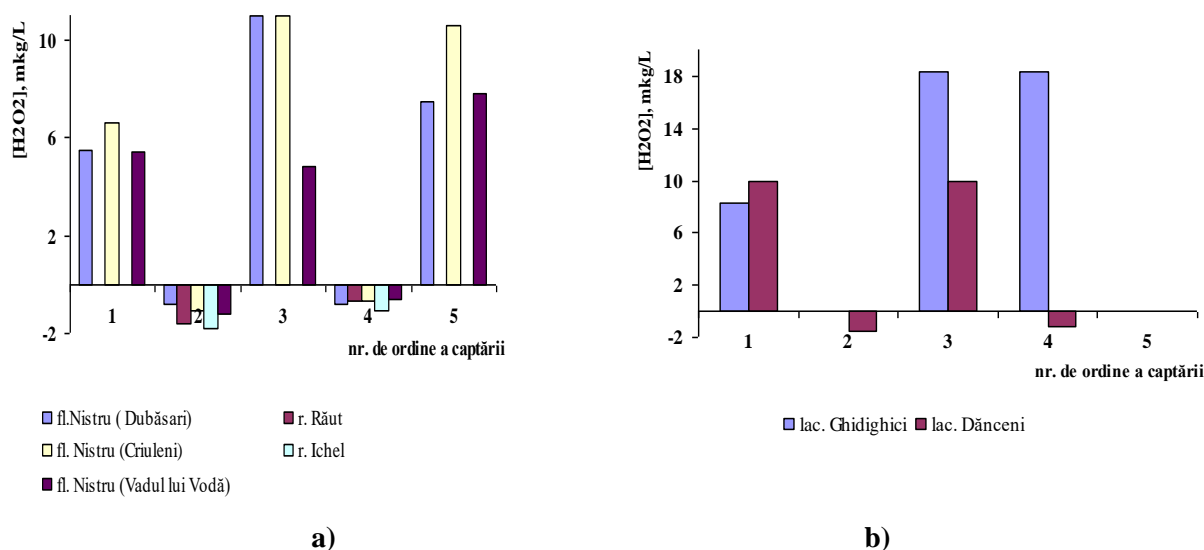


Fig.1. Dinamica conținutului de H_2O_2 și de reducători peroxidazici:
1 - 20.02.2019; 2 - 09.04.2019; 3 - 07.05.2019; 4 - 19.06.2019; 5 - 22.10.2019.

Comparând datele din amonte și aval de gura de vărsare, nu remarcăm nicio influență a apelor Răutului asupra conținutului (micșorare sau mărire) de H_2O_2 și de substraturi peroxidazice în apele fluviului (Fig.1a). O altă situație distingem în cazul apelor r. Ichel: dacă conținutul de reducători nu se modifică esențial până și după gura de vărsare, atunci concentrația H_2O_2 scade ușor, de 1,2-1,4 ori, iar în luna mai chiar de 2,4 ori (Fig.1a). Pe durata supravegherii, doar în apele lac. Ghidighici nu a fost semnalată prevalarea substanțelor reducătoare de natură peroxidazică (Fig.1b).

Este cunoscut că cantitatea cea mai importantă de H_2O_2 în apele naturale se formează în rezultatul proceselor fotochimice, astfel că conținutul acestuia este în creștere de la iarnă spre vară [4]. Rezultatele obținute pentru apele investigate nu au indicat la manifestarea acestei legități. În luna iunie, perioadă cu activitate fotosintetică înaltă, nu au fost stabilite valori maxime ale oxidantului; chiar mai mult, s-a constatat lipsa acestuia (Fig.1 a, b). Alte procese care conduc la suplینirea cantității de H_2O_2 în apele naturale sunt cele redox-catalitice cu participarea substanțelor organice, a oxigenului și a catalizatorilor (ionii de cupru). Deși în luna iunie existau condiții pentru desfășurarea acestor transformări: conținutul ionilor de cupru(II) era de ordinul 10^{-8} M, valoare suficientă

din punct de vedere catalitic, temperaturile – de cca 24°C, gradul de saturație cu oxigen îndeajuns ca să asigure procesele de oxidare aerobă (70%-120%), totuși nu a fost semnalată prezența H₂O₂. Situația atestată sugerează că în perioada vizată, în apele monitorizate, viteza de consum a H₂O₂ a depășit-o pe cea de formare, iar acest lucru se putea întâmpla doar ca urmare a creșterii fluxului de substanțe cu proprietăți reducătoare care sunt oxidate de către H₂O₂ și nu de O₂.

Pentru perioada caldă a anului, în special vara, circuitul H₂O₂ în sistemele acvatice este influențat nu doar de deversările/scurgerile de ape poluate cu substanțe de natură reducătoare ce interacționează cu H₂O₂, dar și de dezvoltarea în ape a algelor albastre-verzui [1-4]. Acestea din urmă elimină în mediul extern metaboliți cu proprietăți reducătoare puternice care, pe lângă consumul de H₂O₂, leagă ionii de cupru, participanți la procesele redox catalitice, sub forme catalitice și biologice inactive. Ca rezultat al deficitului de H₂O₂, starea redox cinetică a apelor a fost cvasireducătoare, stare ce caracterizează apele ca având un potențial de autopurificare redus (Tab.1).

Tabelul 1

Conținutul H₂O₂ (μg/L), al reducătorilor peroxidazici (μg/L) și starea redox a apelor

Punct de captare	Data captării									
	20.02.2019 (1)		09.04.2019 (2)		07.05.2019 (3)		19.06.2019 (4)		22.10.2019 (5)	
	H ₂ O ₂ / Red	starea redox	H ₂ O ₂ / Red	starea redox	H ₂ O ₂ / Red	starea redox	H ₂ O ₂ / Red	starea redox	H ₂ O ₂ / Red	starea redox
fl. Nistru (aval baraj Dubăsari)	5,5 / 0,0	ox.	0,0 / 0,8	red.	11,0 / 0,0	ox.	0,0 / 0,8	red.	7,5 / 0,0	ox.
r. Răut (gura de vărsare)	0,0 / 0,0	inst.	0,0 / 1,6	red.	0,0 / 0,0	inst.	0,0 / 0,7	red.	0,0 / 0,0	inst.
fl. Nistru amonte or. Criuleni)	6,6 / 0,0	ox.	0,0 / 1,1	red.	11,0 / 0,0	ox.	0,0 / 0,7	red.	10,6 / 0,0	ox.
r. Ichel (gura de vărsare)	0,0 / 0,0	inst.	0,0 / 1,8	red.	0,0 / 0,0	inst.	0,0 / 1,1	red.	0,0 / 0,0	inst.
fl. Nistru (or. Vadul lui Vodă)	5,4 / 0,0	ox.	0,0 / 1,2	red.	4,8 / 0,0	ox.	0,0 / 0,6	red.	7,8 / 0,0	ox.
Lac. Ghidighici	8,3 / 0,0	ox.	0,0 / 0,0	inst.	18,3 / 0,0	ox.	18,4 / 0,0	ox.	0,0 / 0,0	inst.
Lac. Dănceni	10,0 / 0,0	ox.	0,0 / 1,5	red.	10,0 / 0,0	ox.	0,0 / 1,2	red.	0,0 / 0,0	inst.

Notă: ox. – oxidantă, red. – reducătoare, inst. – instabilă.

Aceleași măsurări au scos în evidență o situație similară critică privind conținutul de H₂O₂ în apele ambilor afluenți, Răut și Ichel. Astfel, pentru 3 (lunile februarie, mai, octombrie) dintre cele 5 măsurări efectuate a fost stabilită egalitatea ca mărime a fluxului de H₂O₂ și de reducători peroxidazici (stare când în ape nu este constatată dominanța fie a H₂O₂, fie a reducătorilor). În asemenea situații, starea redox cinetică a apelor se caracterizează ca instabilă, iar cantitățile de H₂O₂ prezente în ape nu sunt suficiente pentru a susține procesele de autopurificare a apelor și a asigura calitatea acestora ca mediu de viață pentru hidrobionți. Perioadele cu starea redox instabilă a apelor au fost urmate de cele cu starea redox de tip cvasireducătoare (lunile aprilie, iunie), când dominau substanțele reducătoare ușor oxidate de către H₂O₂ (Tab.1).

În general, datele relevă că cantitățile de echivalent oxidativ și de substanțe reducătoare au variat într-un domeniu îngust de valori, [H₂O₂] = 5,4-18,4 μg/l, [Red] = 0,6-1,8 μg/L (Tab.1). Dacă confruntăm concentrațiile H₂O₂ și ale reducătorilor peroxidazici, atunci constatăm că conținutul ultimilor, când aceștia prevalau în ape, întotdeauna a fost cu circa un ordin mai mic decât atunci când domina oxidantul.

Circuitul H₂O₂ în bazinele acvatice este strâns legat de circuitul radicalilor OH, cele mai reactive particule din ciclul biogeochimic al oxigenului și cu acțiune importantă în procesul de autopurificare. Gradul de poluare a apelor cu substanțe ce întrerup lanțul de autopurificare cu radicalii OH a fost evaluat în baza indicatorului capacitatea de inhibiție. După acest parametru, starea de poluare a apelor a fost apreciată de la ușor poluate până la poluate (Tab.2).

Tabelul 2

Capacitatea de înhibiție (s^{-1}) și gradul de poluare a apelor cu captori de radicali OH

Punct de captare	Data captării									
	20.02.2019 (1)		09.04.2019 (2)		07.05.2019 (3)		19.06.2019 (4)		22.10.2019 (5)	
	$\Sigma k_i S \cdot 10^{-5}, s^{-1}$	grad de poluare	$\Sigma k_i S \cdot 10^{-5}, s^{-1}$	grad de poluare	$\Sigma k_i S \cdot 10^{-5}, s^{-1}$	grad de poluare	$\Sigma k_i S \cdot 10^{-5}, s^{-1}$	grad de poluare	$\Sigma k_i S \cdot 10^{-5}, s^{-1}$	grad de poluare
fl. Nistru (aval baraj Dubăsari)	2,1	ușor poluată	2,7	ușor poluată	3,2	moderat poluată	2,9	ușor poluată	4,6	moderat poluată
r. Răut (gura de vărsare)	8,0	poluată	6,7	poluată	4,5	moderat poluată	6,8	poluată	6,9	poluată
fl. Nistru (amonte or. Criuleni)	4,2	moderat poluată	1,0	ușor poluată	3,2	moderat poluată	4,1	moderat poluată	3,4	moderat poluată
r. Ichel (gura de vărsare)	7,0	poluată	3,0	moderat poluată	6,0	poluată	11,3	înalt poluată	4,1	moderat poluată
fl. Nistru (or. Vadul lui Vodă)	3,0	moderat poluată	1,0	ușor poluată	2,8	ușor poluată	2,9	ușor poluată	3,4	moderat poluată
Lac. Ghidighici	2,0	ușor poluată	1,8	ușor poluată	1,6	ușor poluată	3,1	moderat poluată	4,1	moderat poluată
Lac. Dănceni	6,0	poluată	3,9	moderat poluată	4,8	moderat poluată	4,0	moderat poluată	7,1	poluată

Urmărind valorile parametrului capacitatea de înhibiție pentru apele nistrene, constatăm că acestea formează un șir de date aproape omogen $(2,0-3,4) \cdot 10^5 s^{-1}$, chiar dacă valorile înregistrate au fost cuprinse în limitele $(1,0-4,6) \cdot 10^5 s^{-1}$ (Tab.2, Fig.2a). Datele confirmă că procesele de autopurificare radicalice decurg cu aproximativ aceeași intensitate pe întreg tronsonul supravegheat al fluviului, menținând gradul de poluare al apelor la niveluri ușor poluate și moderat poluate (Tab.2).

Monitorizarea afluenților (r. Răut și r. Ichel) la gura de vărsare a scos în evidență faptul că a fost depășită capacitatea de autopurificare a apelor de substanțe ce întrerup lanțul de autopurificare cu radicalii OH, valorile înregistrate ale parametrului au întrecut cifra de $5,0 \cdot 10^5 s^{-1}$. Dacă analizăm valorile medii ale capacității de înhibiție, $6,6 \cdot 10^5 s^{-1}$ pentru r. Răut și $6,3 \cdot 10^5 s^{-1}$ pentru r. Ichel, constatăm că capacitatea de autopurificare de substanțe poluante cu proprietăți de captori de radicali OH este aproximativ la același nivel în ambele obiecte acvatice. Dar, o particularitate care se ditinge la compararea datelor individuale este că amplitudinea valorilor pentru capacitatea de înhibiție a apelor r. Răut este mai mică $((4,5-8,0) \cdot 10^5 s^{-1})$ decât pentru r. Ichel $((3,0-11,3) \cdot 10^5 s^{-1})$ (Fig.2a). Deși măsurările indicau la grade mai înalte de poluare a apelor afluenților comparativ cu cele nistrene, apele r. Răut și ale r. Ichel nu au marcat procese de autopurificare radicalică a fl. Nistru, fapt confirmat de valorile parametrului capacitatea de înhibiție în amonte și în aval de gura de vărsare a râurilor (Fig.2a).

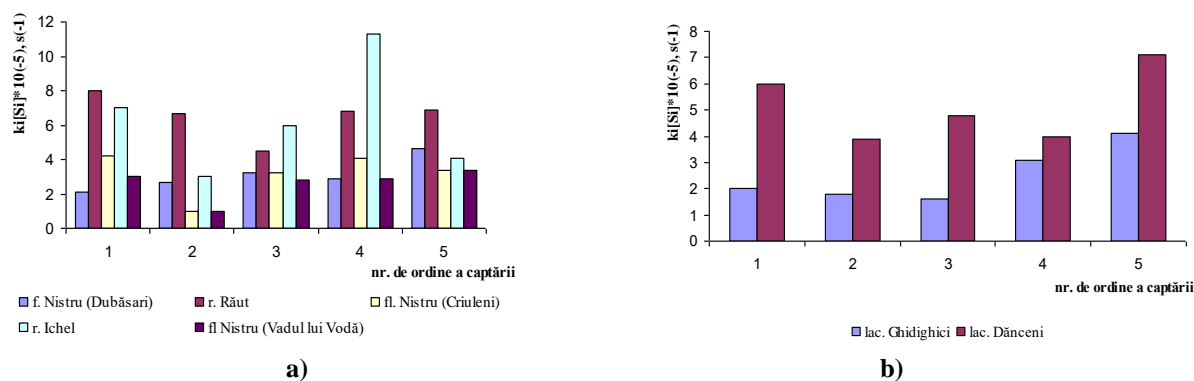


Fig.2. Capacitatea de înhibiție și gradul de poluare al apelor.
1 - 20.02.2019; 2 - 09.04.2019; 3 - 07.05.2019; 4 - 19.06.2019; 5 - 22.10.2019.

Valoarea medie anuală a indicatorului capacitatea de inhibiție pentru apele lac. Ghidighici a fost de ordinul $2,5 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$, iar a lac. Dănceni – de $5,2 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ (Fig.2b). Dintre cele două lacuri investigate, pentru apele lac. Dănceni a fost confirmată o poluare mai mare cu substanțe ce întrerup lanțul de autopurificare cu participarea radicalilor OH.

Concluzii

Monitorizarea celor trei grupe de obiecte acvatice a scos în evidență următoarele:

1. În apele investigate au fost constatate frecvent cantități scăzute de peroxid de hidrogen și lipsa acestuia, fapt ce arată că din totalul de substanțe reducătoare prezente în ape prevalează cele care sunt oxidate de către H_2O_2 .
2. Valorile concentrațiilor de H_2O_2 înregistrate (cca $10 \mu\text{g/l}$) sunt cantități insuficiente pentru desfășurarea efectivă a proceselor de autopurificare și stabilirea valorii biologice de habitare adecvate.
3. Apele afluenților și ale lacului Dănceni sunt cele mai poluate de substanțe cu proprietăți de captori de radicali OH.
4. Indicatorii cinetici au relevat că cele mai scăzute potențiale de autopurificare prin procese redox sunt caracteristice râurilor Răut și Ichel.
5. Nu a fost remarcat impactul afluenților asupra capacității de autopurificare redox a apelor fl. Nistru.

Referințe:

1. СКУРЛАТОВ, Ю.И., ДУКА Г.Г., ЭРНЕСТОВА, Л.С. Процессы токсикации и механизмы самоочищения природной воды в условиях антропогенных воздействий. В: *Известия АН МолдССР.*, сер. биол.-хим. наук, 1983, №5, с.3-20.
2. СКУРЛАТОВ, Ю.И., ЭРНЕСТОВА, Л.С., ШТАММ, Е.В., ШПОТОВА, Т.В., КАЛИНИН, Б.Б. Редокс-состояние и сезонная токсичность природной воды. В: *Доклады Академии Наук СССР*, 1984, том 276, №4, с.1014-1016.
3. СЕМЕНЯК, Л.В., ШТАММ, Е.В., СКУРЛАТОВ, Ю.И., ШВЫДСКИЙ, В.О. и др. Критерии самоочищающей способности и качества природной водной среды. В: *Комплексный глобальный мониторинг состояния окружающей природной водной среды: Материалы III Международного Симпозиума*. Ленинград: Гидрометеиздат, 1986, с.209-216.
4. ШТАММ, Е.В., ПУРМАЛЬ, А.П., СКУРЛАТОВ, Ю.И. Роль пероксида водорода в природной водной среде. В: *Успехи химии*, 1991, том 60, вып.11, с.2373-24062.
5. DUCA, Gh., GLADCHI, V., ROMANCIUC, L. *Procese de poluare și autoepurare a apelor naturale*. Chișinău: CE USM, 2002, p.106-111.
6. *Методика определения кинетических показателей качества поверхностных (пресных) вод*: Методические указания. Москва: Гидрометеиздат, 1990. 36 с.

Notă: Lucrarea a fost efectuată în cadrul proiectului instituțional „Elaborarea procedeeilor de epurare a apelor reziduale de poluanți greu biodegradabili și compoziția, autopurificarea chimică, posibilități de valorificare a apelor din bazinul Nistrului de Jos”, din cadrul direcției strategice 50.07 „Materiale, tehnologii și produse inovative”, înscris în Registrul de stat al proiectelor din sfera științei și inovării cu cifra 15.817.02.35A.

Date despre autori:

Elena BUNDUCHI, doctor, conferențiar universitar, Facultatea de Chimie și Tehnologie Chimică, Universitatea de Stat din Moldova.

E-mail: egbunduchi@gmail.com

ORCID: 0000-0003-2275-9918

Viorica GLADCHI, doctor, conferențiar universitar, Facultatea de Chimie și Tehnologie Chimică, Universitatea de Stat din Moldova.

E-mail: viorica.gladchi@gmail.com

ORCID: 000-0002-9960-312X

Prezentat la 04.06.2020