

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

Cu titlu de manuscris

C.Z.U: 504.064:574.58(478)(043.3)

IVANOVA ANASTASIA

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

166.01. Ecologie

Rezumatul tezei de doctor în științe biologice

CHIȘINĂU, 2022

Teza a fost elaborată în cadrul Laboratorului Hidrobiologie și Ecotoxicologie, Centrul de Cercetare a Hidrobiocenozelor și Ecotoxicologiei al Institutului de Zoologie

Conducător de doctorat – ZUBCOV Elena, m. cor. AȘM, prof., dr. hab. în științe biologice

Comisia de doctorat:

UNGUREANU Laurenția, prof., dr. hab. în științe biologice, Institutul de Zoologie – președinte;

ZUBCOV Elena, m. cor. AȘM, prof., dr. habilitat în științe biologice, Institutul de Zoologie – conducător de doctorat;

BILEȚCHI Lucia, conf., dr. în științe biologice, Institutul de Zoologie – secretar științific;

TODERAȘ Ion, academician, prof., dr. habilitat în științe biologice, Institutul de Zoologie – referent;

BOGDEVICI Oleg, conf., dr. în științe geologice, Institutul de Chimie – referent;

BULIMAGA Constantin, conf., dr. habilitat în științe biologice, Institutul de Ecologie și Geografie – referent;

GLADCHII Viorica, conf., dr. în științe chimice, Universitatea de Stat din Moldova – membru.

Susținerea va avea loc la data de **15 aprilie 2022** ora **10:00**, în ședința Comisiei de doctorat din cadrul Școlii doctorale Științe Biologice, Geonomice, Chimice și Tehnologice din cadrul consorțiului național administrat de Universitatea de Stat din Moldova (<http://usm.md>) în Sala Senatului, nr. 18, blocul A al Campusului Studentesc, str. Academiei 3/2, mun. Chișinău.

Teza de doctor și rezumatul pot fi consultate la Biblioteca Națională a Republicii Moldova, Biblioteca Științifică „Andrei Lupan” (Institut), Biblioteca USM, pe pagina web a ANACEC (<http://www.cnaa.md>) și pe pagina web a USM (<http://usm.md/>).

Rezumatul a fost expedit la dată_____2022.

Conducător științific

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

Autor

Ivanova Anastasia

CUPRINS

REPERELE CONCEPTUALE ALE CERCETĂRII	4
1 POLUANȚII ORGANICI PERSISTENȚI ÎN MEDIUL ACVATIC	6
2 ECOSISTEMELE ACVATICE INVESTIGATE	7
3 METODOLOGIA ȘI TEHNICILE DE CERCETARE	8
3.1 Caracteristica tehnicilor analitice utilizate	8
3.2 Proceduri analitice	9
3.3 Asigurarea și controlul calității	10
4 POLUANȚII ORGANICI PERSISTENȚI ÎN ECOSISTEMELE ACVATICE ALE REPUBLICII MOLDOVA	11
4.1 Pesticidele organoclorurate în apele ecosistemelor fl. Nistru și r. Prut	11
4.2 Hidrocarburile aromatice policiclice în apele ecosistemelor fl. Nistru și r. Prut	13
4.3 Poluanții organici persistenți în depunerile subacvatice ale ecosistemelor fl. Nistru și r. Prut	14
4.3.1 Pesticidele organoclorurate în depunerile subacvatice	14
4.3.2 Bifenilii policlorurați (BPC) și difenileterii polibromurați (DEPB) în depunerile subacvatice	19
4.4 Evaluarea stării ecologice a depunerilor subacvatice	22
4.5 Acumularea unor pesticide organoclorurate în peștii din fl. Nistru	23
CONCLUZII GENERALE	24
RECOMANDĂRI	25
BIBLIOGRAFIE	26
LISTA PUBLICAȚIILOR LA TEMA TEZEI	28
ADNOTARE	31
АННОТАЦИЯ	32
ANNOTATION	33

REPERELE CONCEPTUALE ALE CERCETĂRII

Actualitatea și importanța temei abordate

Poluarea chimică a mediului este recunoscută ca o amenințare globală majoră directă pentru sănătatea umană. Documentele ONU, rezoluția SETAC, împreună cu Directiva Cadru privind Apa 60/2000/EC, prevăd necesitatea și actualitatea investigațiilor privind descifrarea proceselor de funcționare a ecosistemelor și elaborarea biotehnologiilor de estimare și valorificare durabilă a resurselor acvatice. Degradarea ecosistemelor acvatice reprezintă, de fapt, eșecul societății. Programele comunitare conțin 4 direcții prioritare de cercetare și inovare, una dintre care este valorificarea durabilă a resurselor oceanice și degradarea și diminuarea resurselor de ape dulcicole. Astfel, importanța și necesitatea cercetărilor privind circuitul, biomigrația, bioacumularea, bioamplificarea și biodegradarea substanțelor organice persistente și toxice, impactul substanțelor periculoase asupra organismelor acvatice și a funcționării ecosistemelor constituie o abordare-cheie pentru rezolvarea problemelor de gestionare a mediului acvatic.

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

Monitoringul migrației, răspândirii și acumulării pesticidelor, în special, a celor cloroorganice, în mediul acvatic și în organismele acvatice este actual în toată lumea. În Republica Moldova poluarea organică se consideră una din cele mai grave probleme ale mediului, iar migrația și acumularea xenobioticelor organice persistente în ecosistemele acvatice este o problemă atât științific-ecologică, cât și social-economică și, în consecință, o problemă a menținerii sănătății umane.

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

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

- Stabilirea nivelului de acumulare în depunerile subacvatice a reziduurilor de pesticide organoclorurate, bifenili policlorurați și difenileteri polibromurați, estimarea calității ecologice a depunerilor acvatice după conținutul POP;
- Precizarea aspectelor metodologice privind determinarea pesticidelor în țesuturile de pești și analiza lor în mușchii corpului, ficat și gonade la 2 specii cu diferit tip de nutriție (bentofag și răpitor).

Noutatea și originalitatea științifică a lucrării constă în stabilirea dinamicii conținutului reziduurilor de $\sum_4\text{HCH}$, $\sum_6\text{DDT}$, HAP în apele, depunerile subacvatice și țesuturile de pești din ecosistemele acvatice transfrontaliere, descifrarea migrației acestor substanțe în timp și spațiu fiind temeiul pentru dezvoltarea teoriei funcționării ecosistemelor acvatice în condițiile actuale. În premieră, sunt stabilite unele legități de acumulare în depunerile subacvatice ale compușilor $\sum_{20}\text{BPC}$ și $\sum_{34}\text{DEPB}$ și evaluată starea ecologică a depunerilor subacvatice conform mai multor sisteme de evaluare după conținutul POP. Prin ajustarea, precizarea și implementarea tehnicilor și echipamentului performant, sunt obținute rezultatele privind nivelul de acumulare a pesticidelor organoclorurate persistente în mușchii corpului, ficatul și gonadele a 2 specii de pești. Investigațiile și rezultatele obținute extind cunoștințele privind monitoringul complex al funcționării ecosistemelor acvatice.

Rezultatele obținute care contribuie la soluționarea unei probleme științifice importante:

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

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

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

investigate prezintă nu doar interes științific, dar și public, inclusiv pentru Ministerul Mediului și agențiile subordonate lui, pentru studenți, masteranzi, doctoranzi, tineri cercetători și specialiști în domeniu.

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

Aprobarea rezultatelor științifice. Rezultate principale, expuse în teză, au fost prezentate la 3 conferințe ale doctoranzilor (2016, 2018, Galați; 2018, Chișinău) și la 3 conferințe internaționale (2016, Chișinău; 2019, SETAC Europe Helsinki, Finlanda; 2020, Kavala, Grecia).

Publicații la tema cercetărilor. La tema tezei sunt publicate 13 lucrări științifice.

Volumul și structura tezei. Teza constă din adnotare, introducere, patru capitole, concluzii generale și recomandări, referințe bibliografice care includ 290 surse. Materialul ilustrativ cuprinde 59 figuri, 10 tabele și 8 anexe, volumul total al lucrării constituie 148 pagini.

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

1 POLUANȚII ORGANICI PERSISTENȚI ÎN MEDIUL ACVATIC

Poluanți organici persistenti, sau POP, sunt substanțe organice care au origine diferită, dar în același timp, posedă și proprietăți comune importante, fiind toxice, persistente și bioacumulative, predispuse pentru migrație la distanțe mari. Problema poluării cu substanțe xenobiotice este printre cele mai actuale probleme ale mediului în Republica Moldova. Utilizarea pesticidelor s-a redus de la 38 mii tone de ingrediente active în 1984 până la 2,8 mii tone în anul 2000. Republica Moldova a semnat Convenția de la Stockholm POP în 2001, dar în țară există o bună parte de pesticide și reziduuri ale acestora (Cumanova, Gilca, Orlova, 2008).

În baza studiului publicațiilor științifice (30 surse bibliografice), a fost efectuată caracteristica fizico-chimică a xenobioticelor: 1) pesticide – diclorodifeniltricloroetan (DDT) și compușii lui de transformare DDD și DDE, hexaclorociclohexan (HCH) care prezintă opt izomeri (α , β , γ , δ , ζ , η și θ), hexaclorobenzen (HCB); 2) compuși industriali – bifenili policlorurați (BPC) și difenileteri polibromurați (DEPB). Sunt prezentate 16 hidrocarburi aromatice policiclice (HAP) considerate poluanți persistenti și prioritari în monitoringul mediului acvatic (Priority Pollutant List, EPA, 2014).

Sunt descrise sursele de poluare cu POP (45 surse bibliografice), procesele de migrație globală și acumulare a xenobioticelor persistente în mediul acvatic (90 surse bibliografice). Analiza bibliografică a

permis identificarea istoricului utilizării pesticidelor și altor substanțe xenobiotice persistente în mediul de trai, inclusiv în Republica Moldova, și importanța acestor investigații pentru valorificarea durabilă a mediului (33 surse bibliografice).

Sinteza resurselor științifice privind investigarea xenobioticelor persistente dovedește actualitatea și importanța monitoringului științific al proceselor de migrație, nivelului de persistență și de toxicitate ale acestora în mediul acvatic, inclusiv în lanțurile trofice, și importanța testării și implementării metodelor performante de cercetare prin utilizarea standardelor unificate cu marcarea izotopică și a echipamentului performant (spectrometrie de masă de înaltă rezoluție).

2 ECOSISTEMELE ACVATICE INVESTIGATE

Au fost investigate ecosistemele fluviului Nistru, inclusiv lacul de acumulare Dubăsari și afluenții Răut și Bâc, și ecosistemul râului Prut în limitele Republicii Moldova. Sunt prezentate parțial caracteristicile fizico-geografice și hidrochimice ale acestor ecosisteme. Este descrisă influența construcțiilor și funcționării centralelor hidroenergetice asupra acestor două artere acvatice transfrontaliere – fl. Nistru și r. Prut. Schema amplasării stațiilor de colectare a probelor este prezentată în Figura 2.1. Probele de apă și sedimente au fost colectate în perioada anilor 2016-2020 din fluviul Nistru și râul Prut. Probele din râurile Răut și Bâc au fost colectate în 2018.



Fig. 2.1. Schema locurilor de colectare a probelor de apă și depuneri subacvatice.

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

Depunerile subacvatice au fost colectate cu ajutorul prelevatorului de tip benă (Ekman) conform Ghidului de prelevare a probelor hidrochimice și hidrobiologice (2015) (... Ivanova ș.a., 2015, pp. 9-11, 40-42). În total au fost colectate 108 probe compozite (Figura 2.2). Pentru determinarea acumulării POP în material biologic, au fost colectate 2 specii de pești – *Abramis brama* L. și *Perca fluviatilis* L.

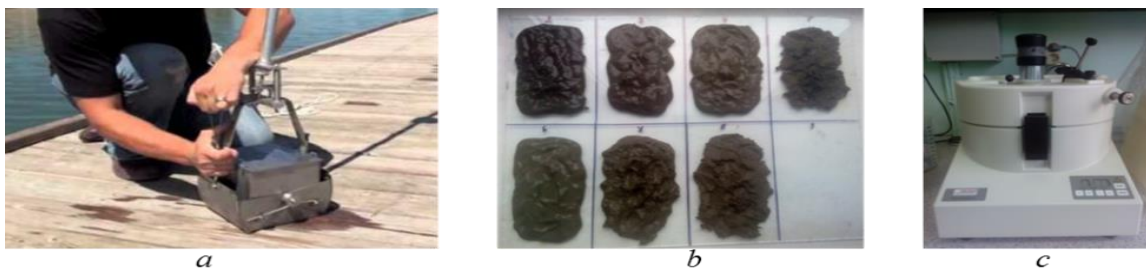


Fig. 2.2. Colectarea depunerilor subacvatice cu ajutorul benei Ekman (a), uscarea probelor (b), mărunțirea probelor cu ajutorul morii automatizate de laborator Pulverisette® (c).

3 METODOLOGIA ȘI TEHNICILE DE CERCETARE

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

3.1 Caracteristica tehnicilor analitice utilizate

Metoda cromatografiei gazoase este cea mai eficientă metodă de separare a substanțelor din amestecuri multicomponente volatile și semivolatile. Această metodă a fost utilizată și în investigațiile noastre prin precizarea și implementarea mai multor tehnici de laborator, în special, privind prelevarea și pregătirea materialului pentru analize, și prin utilizarea diferitor accesorii și echipamente sofisticate. Aspectele metodologice au fost publicate în 3 ghiduri, care sunt implementate de Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați în procesul didactic și de cercetare, de platforma internațională interdisciplinară pentru investigarea mediului de trai INPOLDE și Institutul de Zoologie.

Măsurarea instrumentală constă în injectarea unei probe în cromatograf, unde amestecul de compuși, împreună cu solventul, este trecut în stare gazoasă. În coloană cromatografică are loc separarea fiecărui compus care este ulterior detectat. Spectrometria de masă este cea mai sensibilă metodă de analiză structurală, fiind o tehnică microanalitică. Laboratorul Hidrobiologie și Ecotoxicologie al Institutului de Zoologie, în cadrul căruia au fost realizate investigațiile proprii, este dotat cu cromatograf

gazos, model "Agilent 8860 GC System", cuplat cu 5977B MS Detector și coloană de separare model Elite MS-5 cu precoloană.

3.2 Proceduri analitice

Procedurile analitice utilizate în procesul cercetării sunt prezentate în Figura 3.1. Extracția din probe de apă s-a efectuat conform metodei SM SR EN ISO 6468:2007 și EPA 3510C care este descrisă în Ghidul de prelevare a probelor hidrochimice și hidrobiologice (2015) (...Ivanova ș.a., 2015, pp. 9-11, 40-42) și Tehnici analitice de înaltă performanță pentru monitorizarea substanțelor toxice din mediu (2021) (...Ivanova ș.a., 2021, pp.57-64 și pp.142-149).

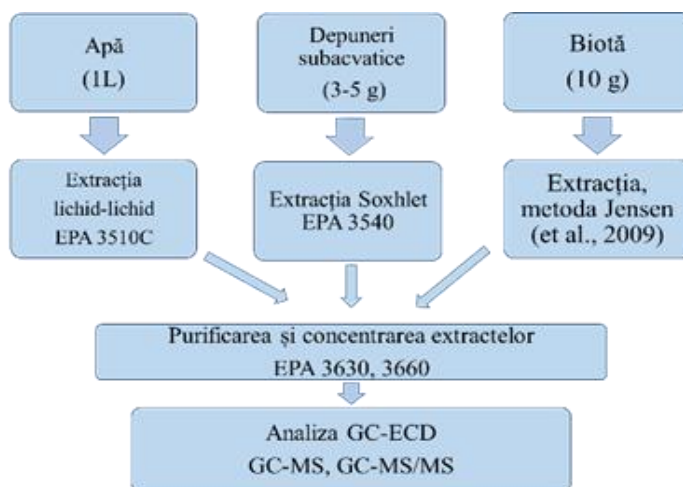


Fig. 3.1. Schemă analitică utilizată în procesul cercetării.

Pe scurt, probele de apă (500 ml) au fost extrase cu diclorometan prin metoda extracției lichid-lichid. Volumul final al extractelor (60 ml) a fost redus până la 1 ml și apoi purificat pe coloane umplute cu silicagel activat, conform metodei EPA 3630C. Extractele după purificare au fost reduse până la 1 ml, cu schimbul solventului pe hexan în procesul concentrării, cu ajutorul evaporatorului cu rotație IKA® RV10 digital (Figura 3.2 b).

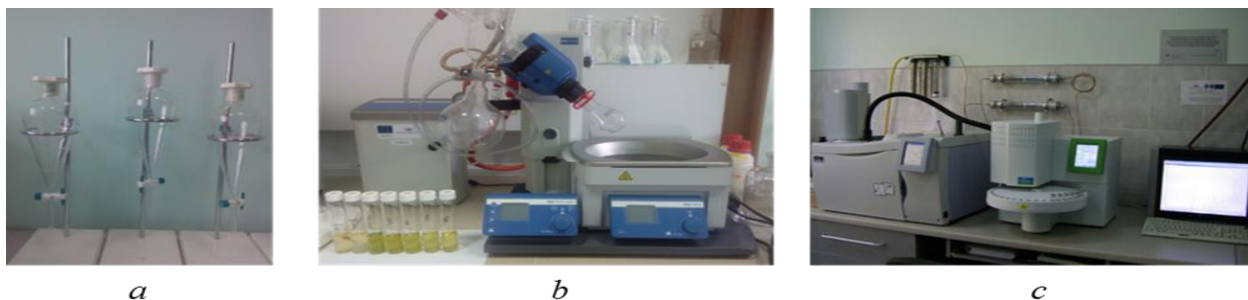


Fig. 3.2. Pâlnii de separare (a), evaporator cu rotație pentru concentrarea extractelor (b), cromatograf cu detector cu capturare de electroni (ECD) (c).

Analiza cantitativă a extractelor de apă a fost efectuată prin metoda cromatografiei gazoase cu ajutorul cromatografului gazos Clarus 500 (Perkin Elmer, SUA), echipat cu detector cu capturare de

electroni (ECD), (Figura 3.2 c). Exemplele de curba de calibrare și cromatogramele obținute în procesul analizei sunt prezentate în Figura 3.3.

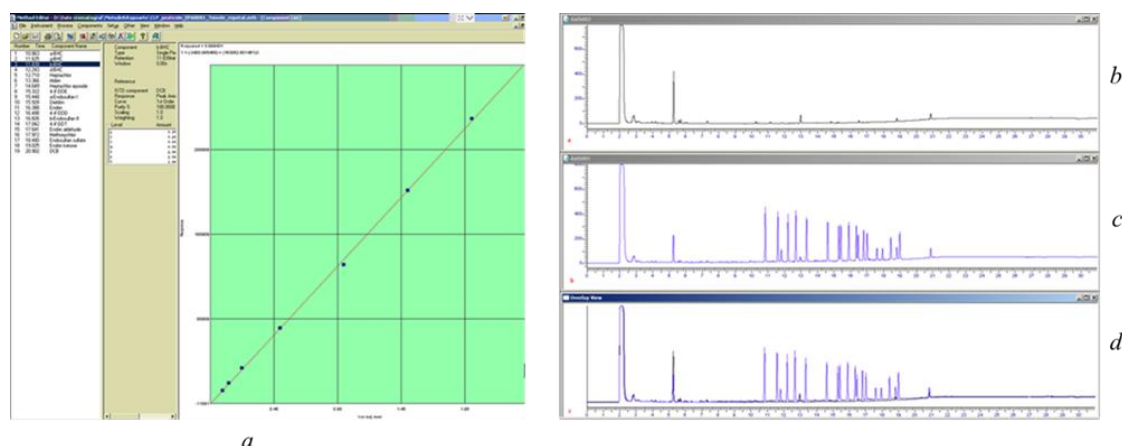


Fig. 3.3. Curba de calibrare pe exemplul pesticidului analizat β -HCH (a), cromatograma probei de apă din râul Prut (b), cromatograma soluției standard în hexan (c), cromatogramele din b) și c) suprapuse pentru comparație.

Probele de depuneri subacvatice (3 g de masa uscată) au fost extrase prin metoda Soxhlet timp de 16 ore în acetonă:hexan (225 ml, 1:1, v/v), bazată pe metoda 3540C, US EPA. După extracția Soxhlet, extractele au fost evaporate cu sistemul Biotage TurboVap II® până la 1 ml în baie de apă la 40 °C și sub un flux blând de azot. Ulterior, 3 g de cupru activat a fost adăugat pentru înlăturarea compușilor sulfurați din extract, conform metodei de purificare EPA 3660. Analiza POP în pești a fost efectuată conform metodei de extracție elaborate de către Jensen, Lindqvist, Asplund, 2009. Pentru purificarea extractelor, au fost utilizate coloane umplute cu silicagel acidifiat și sulfat de sodiu anhidru. Concentrarea până la volumul final de 0,3 ml a fost efectuată sub un flux ușor de azot. Extractele din depunerile subacvatice și pești au fost analizate la cromatograful gazos (GC 7890A, Agilent Technologies) cuplat cu spectrometru de masă cu triplu cuadropol (7010 GC-MS/MS Triple Quad, Agilent Technologies).

Conținutul carbonului organic total (TOC) a fost determinat conform SS-ISO 10694, prin arderea uscată la 1320 °C, prin utilizarea instrumentul TruMac (Leco Corporation, St-Joseph, USA).

3.3 Asigurarea și controlul calității.

Asigurarea și controlul calității au fost aplicate pentru toate probele (...Ivanova ș.a., 2021, pp.57-64 și pp.142-149, 2021). Toată sticlăria a fost curățită și încălzită la 400° C și a fost clătită cu acetonă. O probă control a fost pregătită pentru fiecare lot de 8 probe. Standardul de recuperare marcat cu carbon isotopic (^{13}C) a fost adăugat în probă înainte de injectare. Compușii analizați și reagenții chimici sunt specificați ISO, EPA (17 pesticide organoclorurate: α -, β -, γ -, δ -HCH, HCB, *o,p'*-DDT, *p,p'*-DDT și

producții lor de transformare *o,p'*-DDD, *o,p'*-DDD, *p,p'*-DDD și *p,p'*-DDE, heptaclor, heptaclor epoxid, endosulfan I și II, endrină aldehydă, endrină cetona). A fost analizat grupul din 20 de congeneri ai BPC, 34 de congeneri ai DEPB și 16 compuși HAP.

4 POLUANȚII ORGANICI PERSISTENȚI ÎN ECOSISTEMELE ACVATICE ALE REPUBLICII MOLDOVA

4.1 Pesticidele organoclorurate în apele ecosistemelor fl. Nistru și r. Prut.

Dintre compuși organoclorurați analizați, prin utilizarea standardului de 17 pesticide, în majoritatea probelor de apă cercetate au fost depistați patru izomeri ai HCH (α -HCH, β -HCH, γ -HCH, δ -HCH) și trei izomeri ai DDT (*p,p'*-DDT, *p,p'*-DDD, *p,p'*-DDE). De notat că pesticidul hexaclorociclohexan (HCH) a fost în atenția cercetătorilor din Institutul de Zoologie și în anii 1970-1980. În prezent, izomerul γ -HCH a fost depistat aproape în toate probele de apă colectate din fl. Nistru, oscilând în diapazonul 52 ng/L-114 ng/L, cu valori maxime la Naslavcea, și în cele colectate din r. Prut – respectiv 10-168 ng/L, cu valori maxime la Giurgiulești (Figura 4.1). În comparație cu anii 1977-1987, în prezent dinamica concentrațiilor pe cursul fluviului este de zeci de ori mai mică.

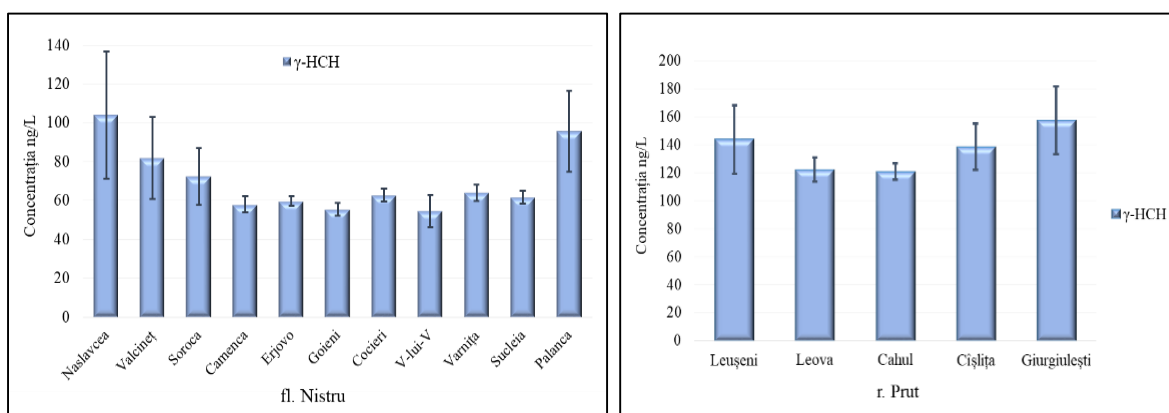


Fig. 4.1. Concentrația γ -HCH în apele fl. Nistru și r. Prut, ng/L, anii 2016-2020.

Izomerii α -HCH, β -HCH și δ -HCH nu au fost depistați în toate probele cercetate – numai în 7-10 % din probele de apă din fl. Nistru a fost înregistrat izomerul α -HCH în diapazonul de concentrații 20-70 ng/L, β -HCH – 16-22 ng/L și δ -HCH – 3-11 ng/L. În apele r. Prut concentrațiile izomerului γ -HCH au fost vizibil mai înalte decât cele din fl. Nistru. Pe porțiunea Leușeni – Giurgiulești valorile medii ale γ -HCH au constituit 138 ± 11 ng/L.

A fost observată sporirea conținutului γ -HCH în aval de confluența cu r. Jijia – afluent de dreapta al r. Prut, care aduce cu apele sale și un volum sporit de suspensii (>600 mg/L). De notat că concentrații sporite ale POP au fost înregistrate în solurile și depunerile din bazinul hidrografic al râurilor Jijia și Bahlui (Dragan et al., 2006; Neamtu et al., 2009).

Pesticidul DDT și produsele lui de transformare au fost depistate în peste 70-80% de probe de apă colectate din fl. Nistru și în toate probele colectate din r. Prut. Concentrațiile acestor compuși (p,p'-DDT, p,p'-DDD, p,p'-DDE) au variat de la 2 ng/L până la 45 ng/L în fl. Nistru și de la 10 ng/L până la 150 ng/L – în r. Prut (Figura 4.2).

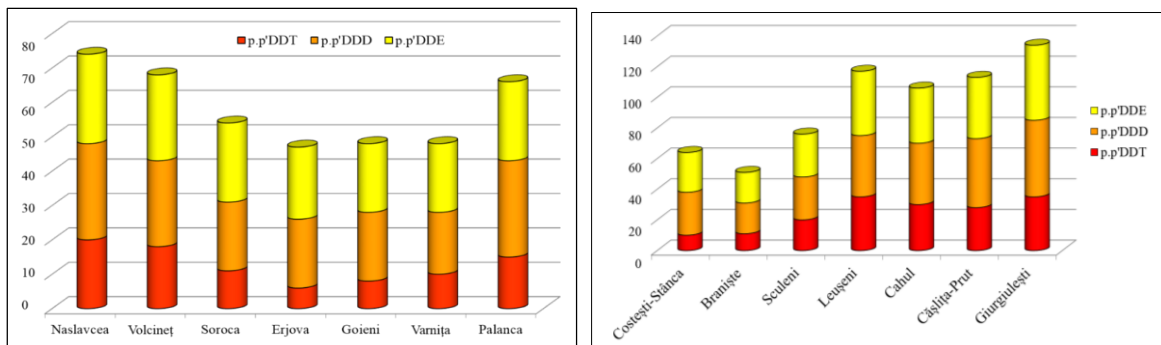


Fig. 4. 2. DDT și produșii lui de transformare în apele fl. Nistru și r. Prut, ng/L, anii 2016-2020.

Pe tot cursul fl.Nistru în limitele Republicii Moldova a fost depistat compusul p,p'-DDD și cel parental p,p'-DDT în concentrații care nu depășesc 50 ng/L, ceea ce denotă existența poluării proaspete cu acest pesticid, în pofida faptului că deja mulți ani utilizarea lui este interzisă. Produsele de transformare a DDT sunt supuse degradării fotolitice și hidrolitice, însă prezența acestor compuși în apele de suprafață curgătoare este o dovadă de pătrundere a lor recentă. Compusul p,p'-DDE (produsul descompunerii DDT în condiții aerobe) este foarte stabil în mediu și are o toxicitate înaltă (Lin, Chang, 2007; Tcaciuc et al., 2018).

În 1977-1987 concentrația acestor substanțe toxice a fost mult mai mare – suma p,p'-DDT + p,p'-DDD depășea 3,0 μg/L, iar p,p'-DDE atingea 3,3 μg/L, fiind maximă la Otaci – Camenca și în brațul de fluviu Turunciuc (date din arhiva Laboratorului Hidrobiologie și Ecotoxicologie). Valorile înregistrate în anii 2016-2020 au depășit valorile-limită pentru cerințele de calitate pentru apa de suprafață (Hotărârea Guvernului Nr. 890 din 12.11.2013). Cele mai înalte concentrații au fost înregistrate la Giurgiulești, ceea ce, probabil, se datorează influenței fl. Dunăre, în apele căruia concentrațiile POP, în majoritatea cazurilor, sunt mai înalte (Vosniakos et al., 2012).

Sporirea concentrației izomerilor p,p'-DDT, p,p'-DDD, p,p'-DDE pe porțiunea Leușeni – Cășlița-Prut este provocată de cantitatea înaltă a suspensiilor în apele r. Prut, care nu au fost filtrate în procesul de prelevare. Rezultatele analizei unor probe cu și fără filtrarea suspensiilor confirmă această presupunere. Pentru a monitoriza migrația pesticidelor în apele cu conținut înalt al suspensiilor, propunem analiza apelor cu suspensii și, în paralel, analiza probelor de apă filtrate nemijlocit în procesul de prelevare (*in situ*).

În afară de compușii HCH și DDT, în apele analizate au fost depistați trei compuși din grupa pesticidelor organoclorurate extrem de toxice, incluși în anexa III a Convenției Rotterdam și regulamentele Convenției de la Stockholm în anii 2010-2011: endosulfanul și produșii de transformare a endrinei – endrină aldehidă și endrină cetonă. Endosulfanul în apele fl. Nistru a fost depistat în 7 % din probele analizate în cantități de până la 57 ng/L (Naslavcea) și de până la 35 ng/L (Palanca). Prezența doar a sulfatului de endosulfan în apă indică faptul că izomerii α - și β -endosulfan au fost supuși degradării esențiale, astfel încât nu au fost detectați de instrumentul analitic. Valorile concentrațiilor endrinei aldehide și endrinei cetone au constituit 61 și, respectiv, 57 ng/L.

4.2 Hidrocarburile aromatice policiclice în apele ecosistemelor fl. Nistru și r. Prut

Pătrunderea HAP în mediul ambiant este provocată de mai multe activități umane, cum ar fi producerea materialelor industriale și a produselor agricole, eliminarea gazelor de eșapament de la autovehicule și alt transport, emisiile de la produse petroliere, combustia cărbunelui și a biomasei (Jiang et al., 2018; Soliman et al., 2019).

În apele r. Prut valorile medii ale concentrațiilor Σ HAP au variat între 61 și 264 ng/L, fiind maxime la Braniște și Leușeni. Aceste concentrații sunt aproape de două ori mai mari decât cele înregistrate în fl. Nistru (37-109 ng/L). Din 16 compuși de prioritate analizați au fost depistați 8: naftalină (Np), acenaften (Ace), acenaften (Acn), fluoren (F), fenantren (Ph), antracen (An), fluoranten (Fl) și piren (Py). De accentuat că analiza acestor compuși a fost posibilă grație utilizării echipamentului sofisticat și anume a cromatografului gazos dotat cu spectrometru de masă.

Fenantrenul a fost înregistrat în cele mai înalte concentrații la Braniște (162 ng/L) în r. Prut și la Naslavcea (63 ng/L) – în Nistru (Figura 4.3).

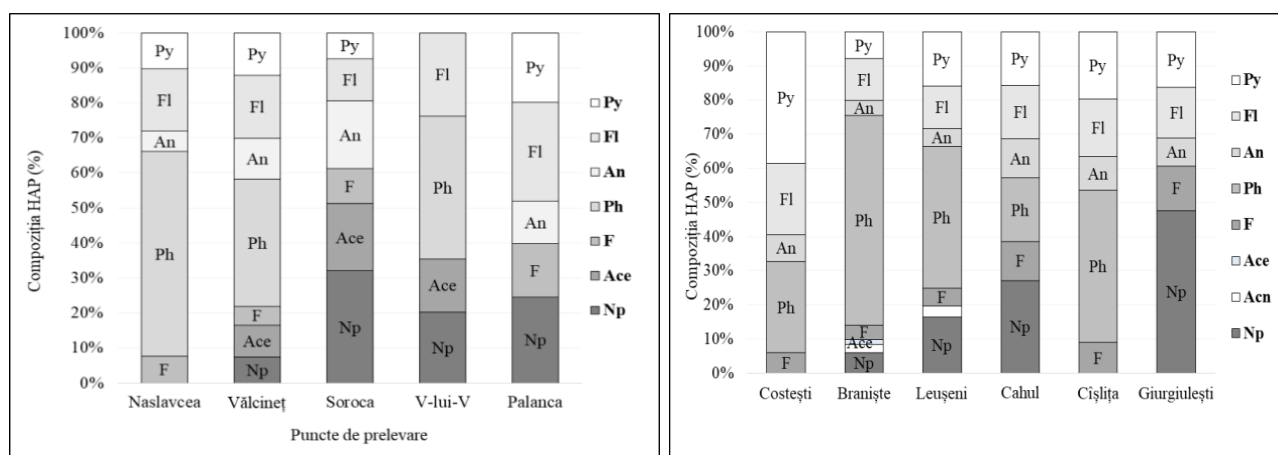


Fig. 4.3. Compoziția hidrocarburilor aromatice policiclice depistate în probele de apă din fl. Nistru, r. Prut: Np – naftalină, Acn – acenaften, Ace – acenaften, F – fluoren, Ph – fenantren, An – antracen, Fl – fluoranten, Py – piren.

Raporturile $An/(An+Ph)$ și $Fl/(Fl+Py)$ au fost utilizate pentru determinarea surselor dominante de poluare. Astfel, $An/(An+Ph) < 0,1$ indică prezența HAP generați în procesul de combustie a produselor petroliere (benzină, motorină, kerosen), în timp ce valoarea $> 0,1$ indică dominarea HAP generați de arderea combustibilului greu. Raportul $Fl/(Fl+Py) < 0,40$ indică dominarea HAP generați în urma arderii produselor petroliere, intervalul între 0,40 și 0,50 poate indica prezența HAP formați în urma arderii combustibilului lichid, iar raportul $> 0,50$ – procesele de ardere a cărbunelui și materiei vegetale (Yunker et al., 2002). Calculele au demonstrat că prezența HAP în apele investigate este legată de sursele pirolitice (arderea combustibilului).

4.3 Poluanții organici persistenți în depunerile subacvatice ale ecosistemelor fl. Nistru și r. Prut

Depunerile subacvatice, fiind cele mai stabile componente ale ecosistemelor acvatice, reprezintă o reflecție a proceselor fizico-chimice și biologice care se petrec în ecosistemele acvatice. Fiind acumulatori, ele joacă un rol dominant în migrația și circuitul substanțelor chimice în mediul acvatic. Depunerile subacvatice ale fl. Nistru și r. Prut se referă la nămoluri nisipoase, ale lacurilor de baraj Dubăsari și Costești-Stânca – la nămoluri și nămoluri argiloase, ale r. Răut și r. Bâc – la nămoluri (din arhiva Laboratorului Hidrobiologie și Ecotoxicologie al Institutului de Zoologie).

4.3.1 Pesticidele organoclorurate în depuneri subacvatice

În depunerile subacvatice ale fl. Nistru concentrațiile Σ_4HCH au variat de la 0,072 până la 1,7 ng/g m.usc., fiind maxime la stațiunea Cocieri, în amonte de barajul Dubăsari, unde cantitatea substanțelor organice și a fracțiilor de măr cu diametrul $< 0,005$ mm este cea mai înaltă (Figura 4.4). Concentrația medie a Σ_4HCH în mărurile lacului de baraj ($1,0 \pm 0,55$ ng/g m.usc) este vizibil mai mare decât cea din Nistrul inferior ($0,15 \pm 0,10$ ng/g m. usc.), adică cea din segmentul de fluviu de la Vadul-lui-Vodă până la Palanca. În r. Prut concentrația maximă a izomerilor HCH a fost observată la Sculeni ($1,0$ ng/g m.usc.).

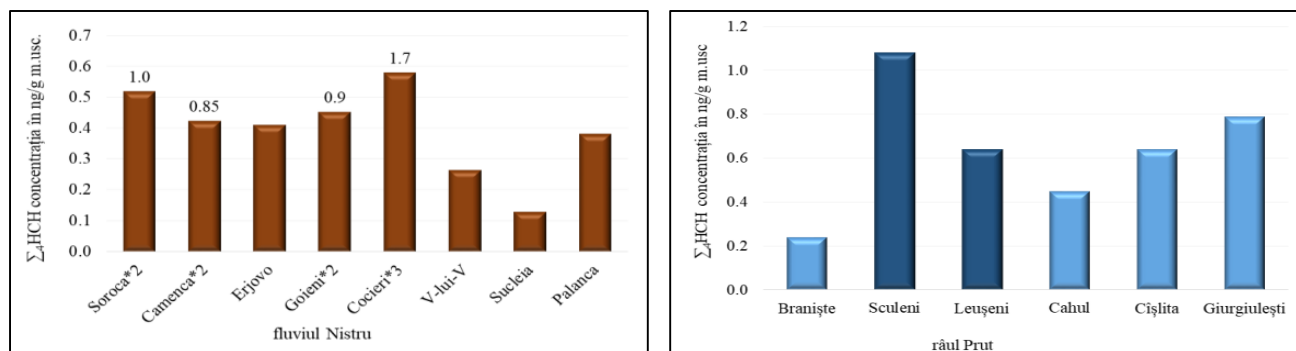


Fig. 4.4. Dinamica Σ_4HCH în depunerile subacvatice ale fl. Nistru și r. Prut, ng/g m.usc.

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

Dependența nivelului de acumulare a pesticidelor în mâluri de concentrația substanțelor organice rezultă și din raportul între conținutul pesticidelor și cel al carbonului total în mâlurile fl. Nistru și r. Prut în limitele Republicii Moldova (Figura 4.5). Nu a fost constatată o corelație înaltă între Σ_4 HCH și TOC, deoarece ambele ecosisteme sunt supuse acțiunii mai multor factori naturali și antropici care se reflectă asupra conținutului acestor componente ale mâlurilor. Totuși, majoritatea datelor se includ în limita intervalului de încredere 0,95 într-o dependență aproape liniară.

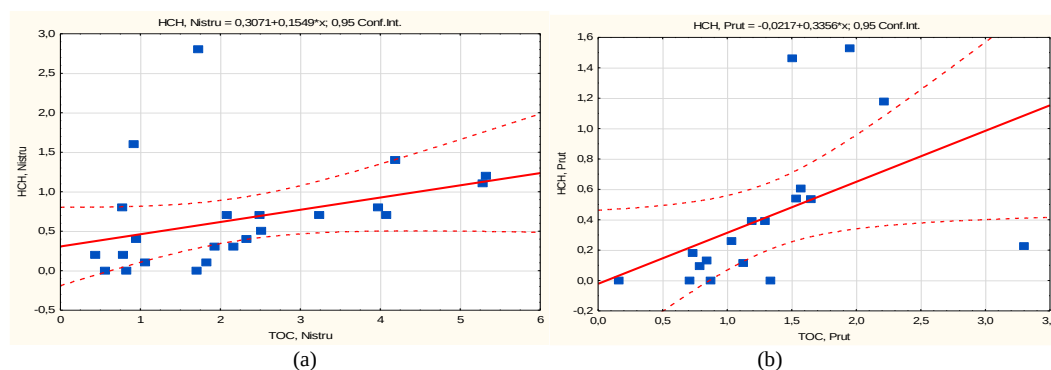


Fig. 4.5. Raportul dintre concentrațiile Σ_4 HCH și conținutul de carbon organic total (TOC) în depunerile subacvatice ale fl. Nistru (a) și r. Prut (b).

În râurile mici Răut și Bâc concentrațiile medii ale Σ_4 HCH au fost de $1,6 \pm 0,45$ ng/g m.usc. și, respectiv, $2,5 \pm 0,57$ ng/g m.usc. (Figura 4.6). Concentrațiile HCH în depunerile acestor afluenți au fost mai mari în avalul orașelor traversate, fiind comparabile cu datele raportate anterior pentru regiunea Mării Negre (Covaci et al., 2006) și în alte regiuni din Europa (Sazakli et al., 2016; Liber et al., 2019).

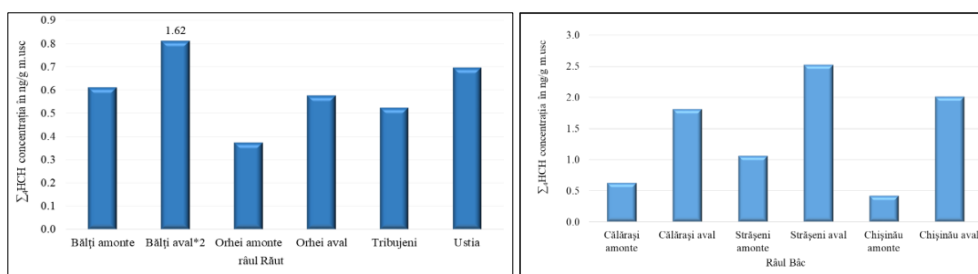


Fig. 4.6. Dinamica Σ_4 HCH în depunerile subacvatice ale r. Răut și r. Bâc, ng/g m.usc.

De menționat faptul că, printre cei patru izomeri analizați, în mâlurile investigate predomină α -HCH și β -HCH, iar izomerii γ -HCH și δ -HCH au fost sub limita de detecție, sau în cantități foarte mici. Numai în mâlurile din r. Prut, la Giurgiulești, a fost depistat γ -HCH. În anii 1977-1987 concentrațiile izomerilor în mâlurile din ecosistemele fl. Nistru și r.Prut au fost mai înalte, iar γ -HCH a fost depistat în

mai puțin de 5-10% de cazuri. Faptul că în prezent predomină doar izomerul β -HCH dovedește că în ecosistemele acvatice investigate predomină reziduurile de contaminare anterioară de lungă durată cu HCH.

Dinamica compușilor DDT în depunerile subacvatice, în cea mai mare parte, este similară celei a compușilor HCH. Concentrațiile sumare ale Σ DDT (o,p'-DDT, p,p'-DDT, o,p'-DDD, o,p'-DDD, p,p'-DDD și p,p'-DDE) în depunerile fl. Nistru și r. Prut sunt prezentate în Figura 4.7.

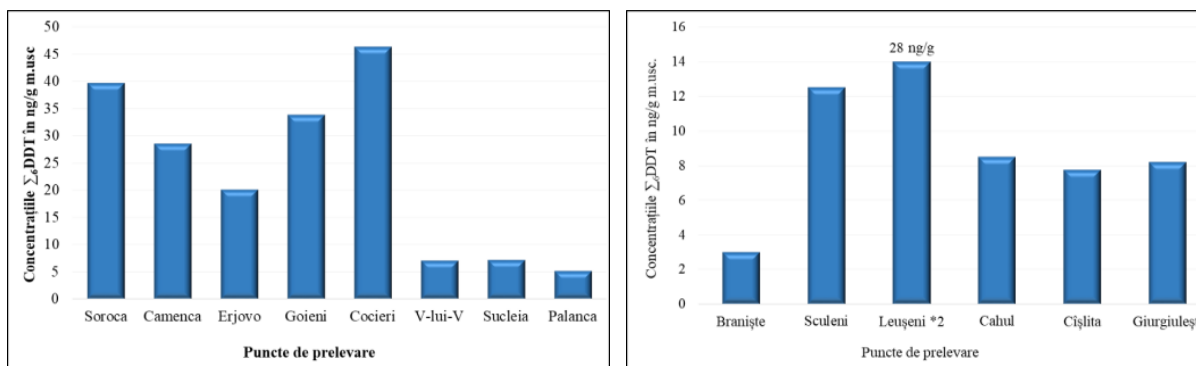


Fig. 4.7. Dinamica Σ_6 DDT în depunerile subacvatice ale fl. Nistru și r.Prut.

În fl. Nistru valorile medii ale Σ_6 DDT (23 ± 16 ng/g m.usc.) au fost de două ori mai mari decât cele din Prut ($11 \pm 8,7$ ng/g m.usc.). Concentrațiile maxime ale Σ_6 DDT au fost depistate în mâlurile lacului de acumulare Dubăsari la stațiunea Cocieri, în 2016 (71 ng/g m.usc.) și în fl. Nistru – în aval de stațiunea Soroca în 2018 (45 ng/g m.usc.). Se observă o creștere vizibilă a conținutului Σ_6 DDT în lacul de acumulare Dubăsari din sectorul superior (Erjova) spre sectorul mediu (Goieni) și până în cel inferior (Cocieri) (Figura 4.7), ceea ce corespunde dinamicii particulelor fine cu diametrul $<0,005$ mm. Astfel, dinamica Σ_6 DDT este similară celei a Σ HCH. În avalul barajului Dubăsari conținutul Σ_6 DDT în mâluri este de 7-9 ori mai mic decât în amonte.

Concentrațiile Σ DDT determinate în depunerile subacvatice ale r. Prut au fost mai mici comparativ cu fl. Nistru (Figura 4.7) și prezintă o dinamică opusă pentru apele acestor ecosisteme, deoarece în apele fl. Nistrului concentrațiile acestui pesticid au fost stabilite mai mici decât cele din apele r. Prut. În anul 2017 în r. Prut, la stațiunea Leușeni concentrația sumară a Σ_6 DDT a atins valoarea de 67 ng/g m.usc. în depunerile subacvatice. Această concentrație înaltă poate fi explicată de poziția st. Leușeni – în avalul confluenței cu r. Jijia.

A fost analizat raportul dintre compușii DDT și conținutul de carbon organic total (TOC) în mâlurile investigate. Se observă că dinamica nivelului de acumulare în depunerile subacvatice a Σ_6 DDT pe cursul fl. Nistru și r. Prut este într-o legătură evidentă cu componența depunerilor subacvatice, mai exact spus cu conținutul TOC în mâluri (Figura 4.8).

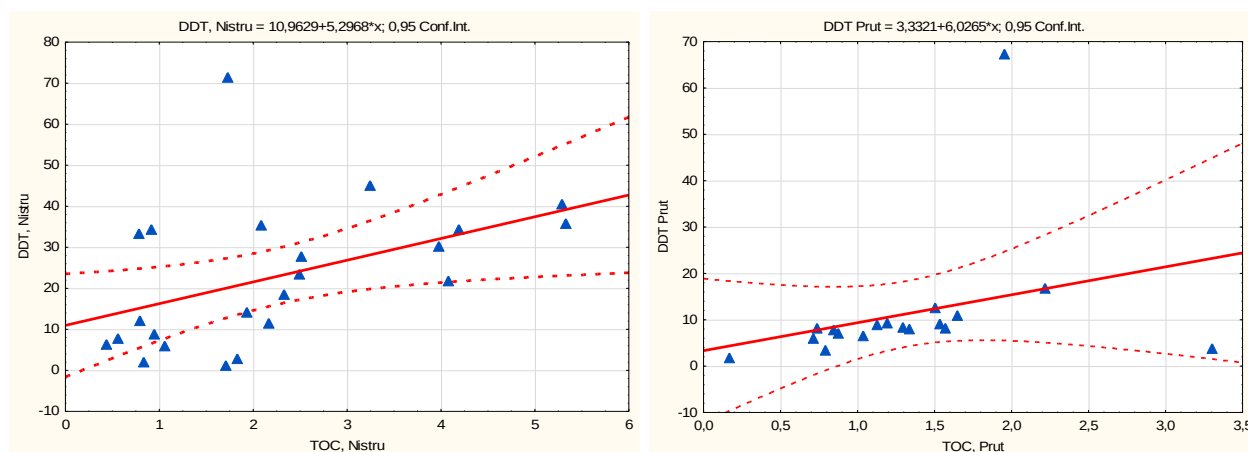


Fig. 4.8. Raportul între concentrațiile Σ_6 DDT și conținutul de carbon total (TOC) în depunerile subacvatice ale fl. Nistru și r. Prut

O tendință analogică se observă pentru raportul dintre Σ_4 HCH, Σ_6 DDT și TOC în depunerile fl. Nistru și r. Prut (Figura 4.5 și 4.8). Luând în considerație dinamica reziduurilor Σ_4 HCH și Σ_6 DDT, similară în fl. Nistru și r. Prut, cât și existența unei relații între dinamica acestor compuși și conținutul de carbon organic în mături, a fost analizată și stabilită corelația dintre aceste 2 grupuri de pesticide în depunerile subacvatice (Figura 4.9).

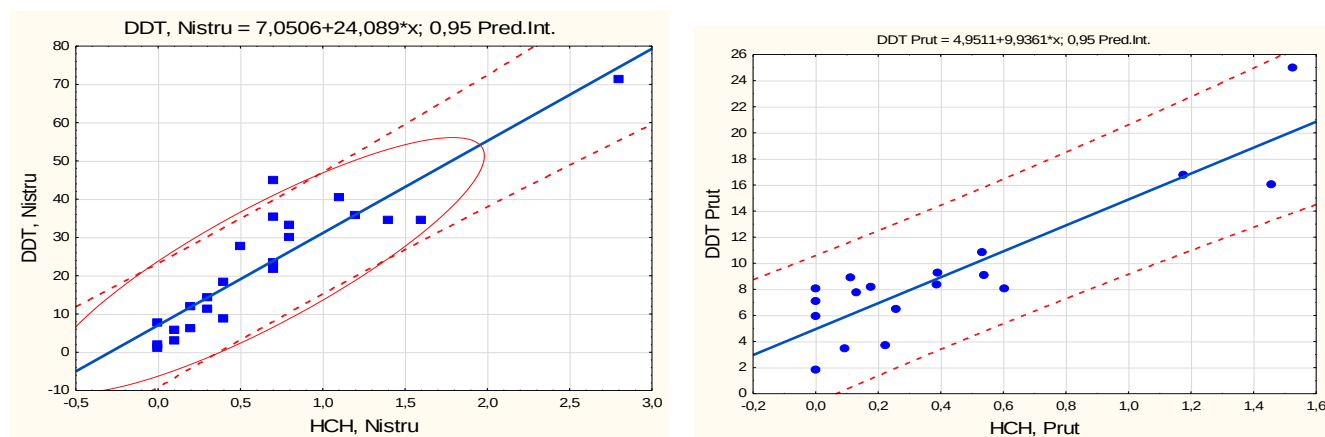


Figura 4.9. Corelația dintre concentrațiile Σ_6 DDT și Σ_4 HCH în depunerile subacvatice ale fl. Nistru ($r=0,91$) și r. Prut ($r=0,89$).

Concentrațiile Σ_6 DDT stabilite în depunerile subacvatice ale r. Răut și Bâc au fost mai mari decât cele din fl. Nistru. Astfel, în măturile r. Răut ele au variat în limitele 7,4-137 ng/g m.usc., iar în cele ale r. Bâc – în limitele 7-60,5 ng/g m.usc. Pe cursul afluenților, în aval de orașele traversate (Bălți, Orhei, Călărași, Strășeni și Chișinău), concentrațiile Σ_6 DDT sunt de 2-3 ori mai mari decât cele din amonte orașelor menționate.

În premieră, a fost determinată componența și raportul între compușii DDT (p,p'-DDD, o,p'-DDD, p,p'-DDT, o,p'-DDT, p,p'-DDE și o,p'-DDE) în depunerile subacvatice ale fl. Nistru și r. Prut (Figura 4.10).

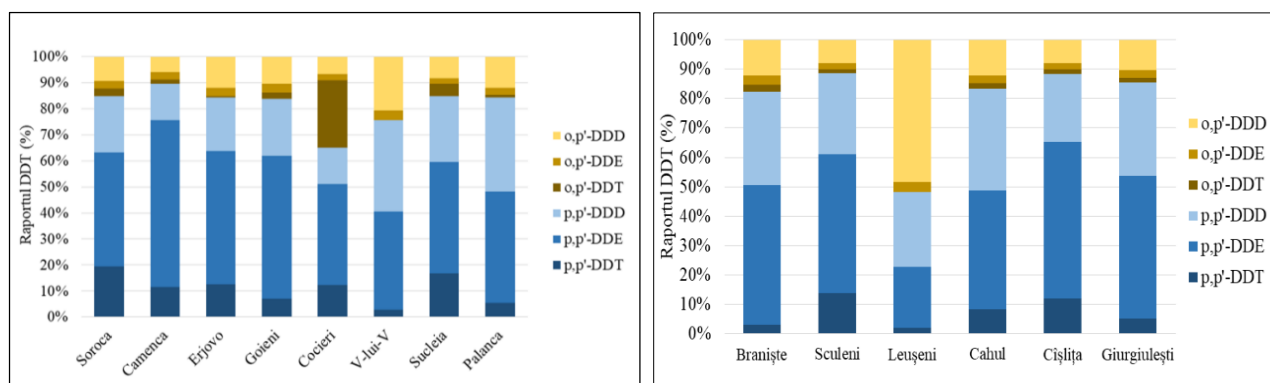


Fig. 4.10. Raportul între compușii DDT în depunerile subacvatice ale fl. Nistru și r. Prut.

În depunerile subacvatice ale fl. Nistru și r. Prut compusul p,p'-DDE a devenit dominant, constituind în medie $45 \pm 10\%$ din cei 6 compuși determinați, urmat de p,p'-DDD ($26 \pm 7\%$), o,p'-DDD ($13 \pm 11\%$), p,p'-DDT ($9 \pm 6\%$), o,p'-DDT ($3 \pm 7\%$) și o,p'-DDE ($3 \pm 0.5\%$). În depunerile din lacul de acumulare Dubăsari în amonte de baraj, st. Cocieri, compusul o,p'-DDT a alcătuit 42% din toți compușii DDT (Figura 4.10). Această situație relevă pătrunderea recentă a DDT în apele lacului de acumulare (Ivanova, 2018). Raportul $(DDE+DDD)/\sum DDT$ a variat în limitele 0,77-0,98, indicând că DDT parental a fost supus procesului de degradare incompletă de lungă durată, ceea ce corespunde datelor din literatura de specialitate (Sudaryanto et al., 2011; Mansouri et al., 2017).

Similar fl. Nistru și r. Prut, în depunerile subacvatice ale r. Răut și r. Bâc predomină compușii p,p'-DDE și p,p'-DDD (Figura 4.11).

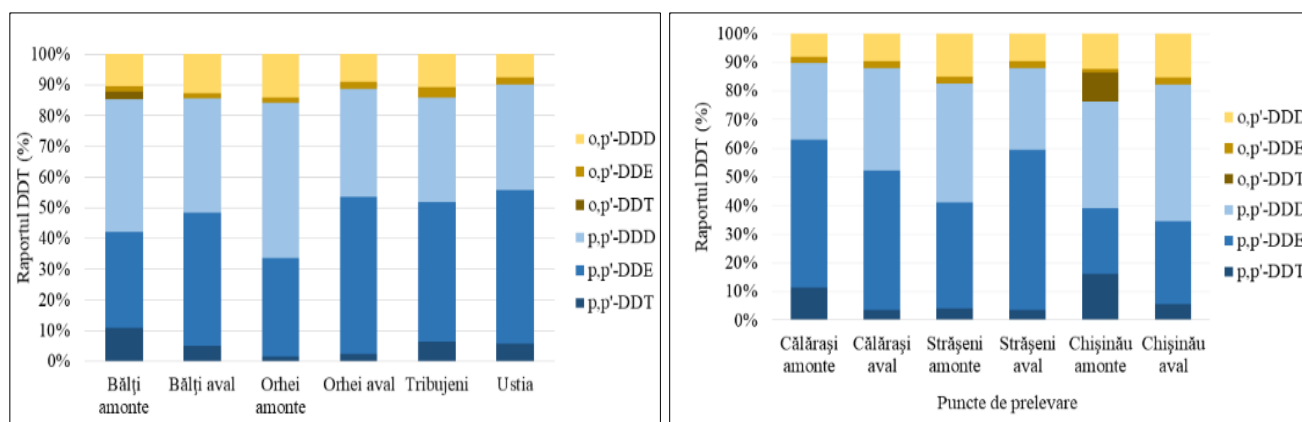


Fig. 4.11. Raportul între compușii DDT în depunerile subacvatice ale r. Răut și . Bâc.

Procesul de degradare a DDT, de fapt, și a altor substanțe organice, în ecosistemele acvatice depinde de condițiile de oxidoreducere. Raportul $DDD/DDE > 1$ denotă dominanța proceselor de biodegradare în condiții anaerobe a DDT în DDD, pe când $DDD/DDE < 1$ – biotransformarea DDT în DDE în condiții aerobe. Astfel, în majoritatea ecosistemelor investigate predomină procesele de

biodegradare aerobă a compusului parental DDT, iar în zonele de stagnare, sau de revărsare a apelor reziduale puțin epurate, se pot crea condiții anaerobe, ceea ce se observă în r. Răut și r. Bâc.

Reziduurile HCB au fost depistate în toate eșantioanele analizate, oscilând în fl. Nistru între 0,057 ng/g m.usc. (st. Vadul-lui-Vodă) și 0,66 ng/g m.usc. (st. Soroca). În depunerile din r. Prut concentrația reziduurilor HCB a oscilat de la 0,076 (st. Leușeni) până la 0,14 ng/g m.usc. (Giurgiulești), (Figura 4.12).

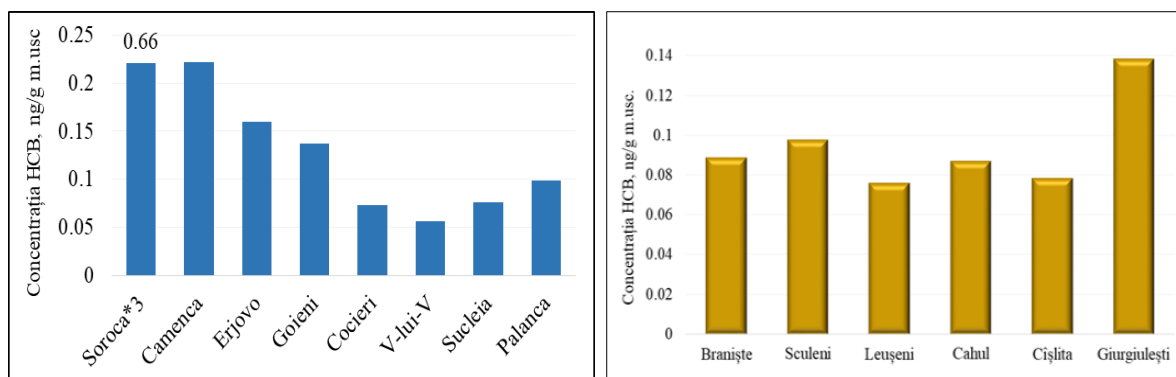


Fig. 4.12. Concentrațiile HCB în depunerile subacvatice ale fl. Nistru și r. Prut

A fost stabilită o corelație destul de evidentă ($r=0,81$) între HCB și TOC în depunerile subacvatice din fl. Nistru. În râurile Răut și Bâc concentrațiile maxime ale HCB au fost înregistrate în depunerile din avalul or. Bălți (1,8 ng/g m.usc.) și, respectiv, din avalul mun. Chișinău (0,58 ng/g m.usc.).

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

BPC sunt substanțe chimice destul de inerte în mediul acvatic, datorită solubilității reduse. Solubilitatea în apă a BPC scade odată cu creșterea numărului de atomi de clor în structura lor (Pozo et al., 2014). Din grupul celor 20 de compuși ai BPC analizați în depunerile subacvatice, au fost depistați 16 congeneri. În fl. Nistru concentrațiile $\Sigma_{16}BPC$ au variat în limitele 0,65-13 ng/g m.usc., fiind maxime la Soroca. În lacul de acumulare Dubăsari $\Sigma_{16}BPC$ a oscilat de la un sector la altul: 1,2 ng/g m.usc în sector superior, o creștere până la 7,1 ng/g în sector medial și o scădere treptată până la 2,8 ng/g m.usc. în cel inferior (Figura 4.13).

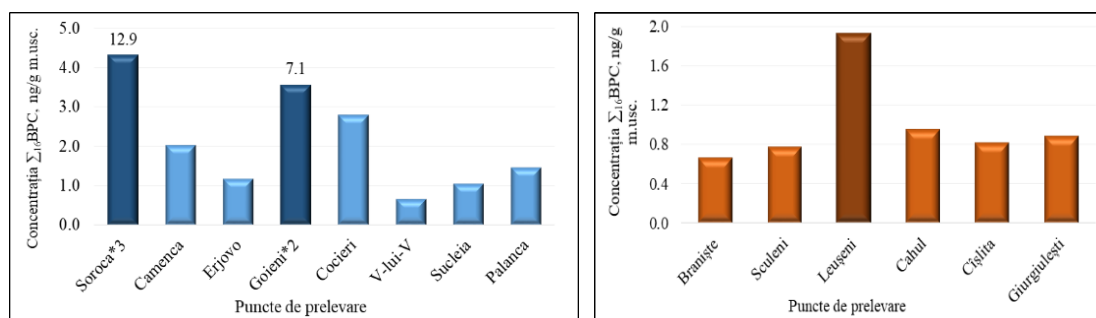


Fig. 4.13. Concentrațiile $\Sigma_{16}BPC$ în depunerile subacvatice ale fl. Nistru și r. Prut.

Concentrațiile BPC în r. Prut au variat în limitele 0,66-1,9 ng/g m.usc., cu valori maxime la Leușeni (Figura 4.13), ca și în cazul pesticidelor organoclorurate. Concentrațiile Σ_{16} BPC stabilite în r. Prut sunt de 1,5-14 ori mai mici decât cele înregistrate de către M. Neamțu (2009) și de 12-83 ori mai mici decât cele stabilite în estul României de alți autori (Dragan et al., 2006).

În râurile Răut și Bâc concentrațiile Σ_{16} BPC au variat de la 0,67 până la 6,2 și de la 0,93 până la 28 ng/g m.usc., corespunzător (Figura 4.14). În depunerile subacvatice ale r. Răut din zona mun. Bălți au fost înregistrate concentrații maxime ale Σ_{16} BPC. În cazul r. Bâc a fost depistată o creștere a concentrațiilor BPC în avalul orașelor Călărași, Strășeni și, în special, a mun. Chișinău, unde a fost înregistrată concentrația maximă (28 ng/g m.usc.).

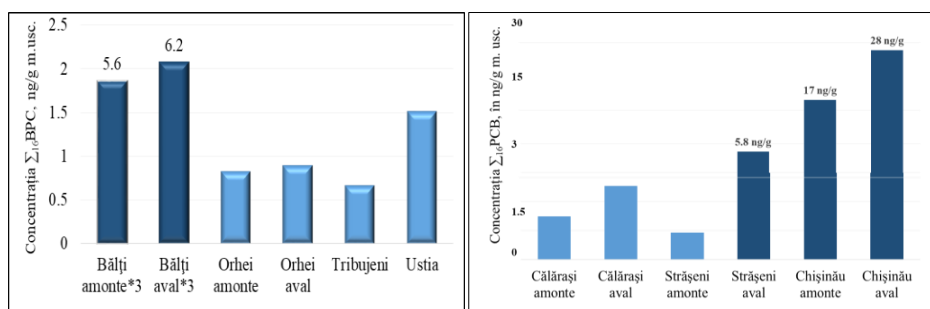


Fig. 4.14. Concentrațiile Σ_{16} BPC în depunerile subacvatice ale r. Răut și r. Bâc.

Din grupul celor 20 de congengeri ai BPC analizați, 16 compuși au fost depistați aproape în fiecare probă de depuneri, dintre care BPC- 28, -52, -77, -101, -105, -118, -126, -138, -156, -157, -167, 170, -180, -189, -209 în diapazonul concentrațiilor 0,47-22,8 ng/g m.usc (Figura 4.15 și 4.16).

Ponderea congenerilor noncoplanari sau "non-dioxin-like" a alcătuit 62-92 % din conținutul total al compușilor BPC determinați. Congenerii BPC cu structură coplanară posedă proprietăți toxice apropiate dioxinelor. Ei au fost grupați în "dioxin-like" BPC. Ponderea acestor compuși a constituit 8-38 % din conținutul total al BPC.

Mai mulți compuși coplanari sau "dioxin-like" (Σ_8 BPC = -77, -126, -105, -118, -157, -167, -189, -156) au fost detectați în depunerile subacvatice ale fl. Nistru (st. Sorocea, cu 2,8 ng/g m.usc.), r. Răut (2,1 ng/g m.usc) și r. Bâc (5,5 ng/g m.usc.). Conținutul congenerilor penta- și hexaclorurați a alcătuit 33% și 28%, corespunzător, din toți congenerii depistați, cel al congenerilor tri- și tetraclorurați – câte 16%, al congenerilor heptaclorurați – 3% și al celor decaclorurați – 1%.

Pentru depunerile subacvatice ale fl. Nistru a fost stabilită o corelație pozitivă ($r=0,81$) între concentrațiile Σ_{16} BPC și conținutul de carbon organic total (TOC). De asemenea, a fost stabilită o corelație pozitivă între concentrațiile compușilor BPC individuali și TOC ($r=0,45-0,63$), între concentrația compușilor penta- și hexaclorurați ($r=0,64$), precum hexa- și heptaclorurați ($r=0,55$), și cei

mai puțin clorurați – tri- și tetra- ($r=0,51$). De asemenea, a fost stabilită o corelație puternică negativă dintre compușii tri- și pentaclorurați ($r=-0,828$), tri- și hexaclorurați ($r=-0,800$).

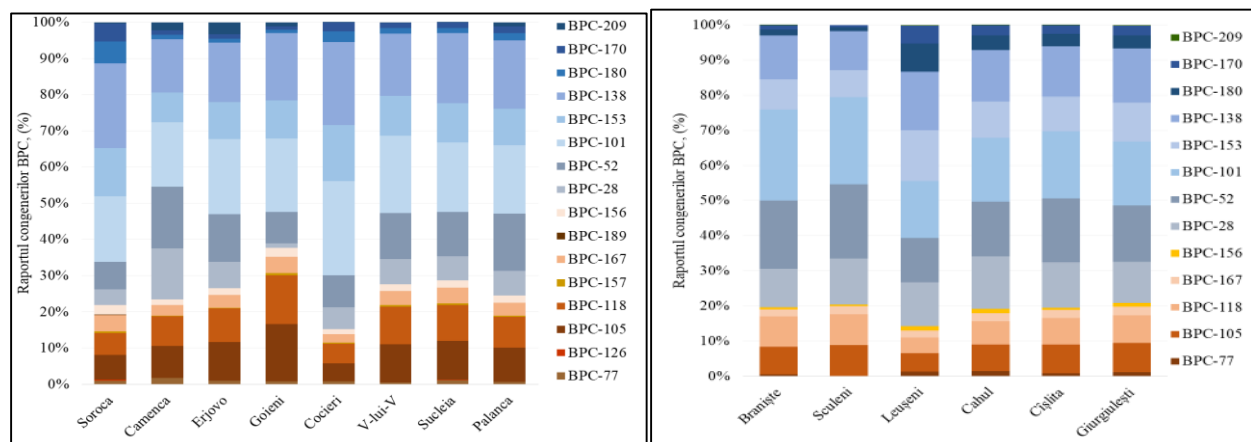


Fig. 4.15. Raportul între congenerii BPC în depunerile subacvatice ale fl. Nistru și r. Prut.

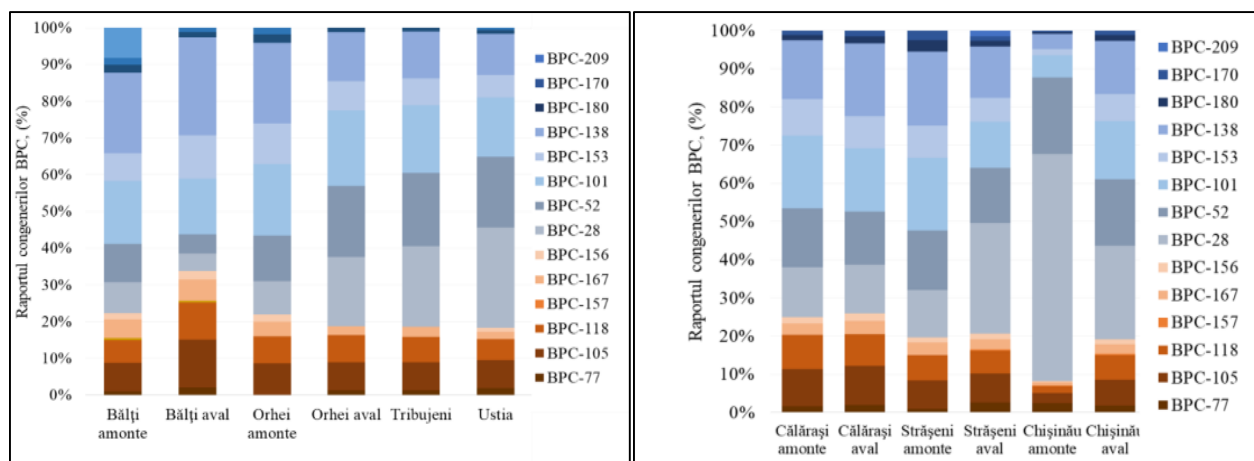


Fig. 4.16. Raportul între congenerii BPC în depunerile subacvatice ale r. Răut și r. Bâc.

În prezent, difenileterii polibromurați (DEPB) sunt considerați poluanți omniprezenți ai mediului (Van Ael et al., 2012). Din grupul de 34 de congeneri ai DEPB analizați, în depunerile subacvatice au fost depistați câțiva compuși și anume DEPB-47, -99, -49/71, -28 și -209. În fl. Nistru valorile maxime ale DEPB (suma compușilor DEPB-47, -99, -49/71, -28) au fost înregistrate la st. Soroca (0,32 ng/g m.usc.). În râurile Răut și Bâc valorile maxime au fost înregistrate în avalul or. Bălți (0,27 ng/g m.usc), respectiv, în avalul mun. Chișinău (2,53 ng/g m.usc). Congenerii DEB-47 și DEB-99 au fost compuși dominanți, cel mai frecvent fiind DEB-47 care a alcătuit 52% din toți congenerii, fiind în limitele de la <LDD până la 0,51 ng/g m.usc. El a fost urmat de DEB-99, căruia i-au revenit 37%, fiind în limitele de la <LDD până la 1,3 ng/g m.usc. Compusul DEB-209 a fost înregistrat în fl. Nistru la Soroca (12 ng/g m.usc.) și în aval de mun. Chișinău în r. Bâc – 6,6 ng/g m.usc., în aval de deversarea apelor menajere și industriale.

Pe lângă compușii menționați, în depunerile subacvatice ale r. Bâc au fost determinați DEB-49/77 (în aval de or. Călărași și Chișinău) și DEB-28 (în aval de Chișinău). Tetra- și penta-DEB au fost dominanți în depunerile analizate ale ecosistemele investigate, cu excepția DEB-209 care a fost depistat doar în două puncte. Cu toate că difenileterii decabromurați, în primul rând DEB-209, constituie aproape 75% din producția mondială a DEPB, rezultatele cercetărilor demonstrează prezența în depuneri a compușilor ușor bromurați (DEB-47, DEB-99, DEB-100, DEB-153 și DEB-154) care în unele zone studiate predomină asupra fracției celor mai puternic bromurați.

4.4 Evaluarea stării ecologice a depunerilor subacvatice

Monitorizarea depunerilor subacvatice a devenit o componentă de bază în estimarea complexă a stării corpurilor de apă dulce, în deosebi, a nivelului de poluare cu substanțe organice persistente. În cadrul investigațiilor, au fost utilizate trei sisteme de evaluare a calității depunerilor subacvatice, elaborate în Rusia, Norvegia și Canada. Normativul elaborat în Rusia presupune 5 clase de calitate pentru majoritatea poluanților persistenți: clasa 0 – curate, clasa I – slab poluate, clasa II – moderat poluate, clasa III – poluate, clasa IV – extrem de poluate (Региональный норматив, 1996). Conform acestui normativ, bazat pe standarde temporare, după conținutul $\sum_6 \text{DDE}$ depunerile subacvatice ale fl. Nistru de la Soroca până la Cocieri, în r. Prut – la Leușeni, în r. Răut – pe porțiunea Bălți-Orhei și în r. Bâc – din aval de Călărași până în aval de Chișinău se referă la clasa IV – extrem de poluate și corespund zonei de dezastru, care necesită intervenții de prevenire. Alte porțiuni: r. Prut la Sculeni, r. Răut în amonte de Orhei și Ustie, r. Bâc la Călărași corespund clasei III – poluate, zonă de criză, stare foarte nefavorabilă și care necesită activități de verificare. Depunerile din Nistrul inferior (Vadul-lui-Vodă – Palanca), r. Prut (Braniște, Cahul – Giurgiulești), r. Răut la Trebujeni corespund clasei II – moderat poluate, zonă de risc, stare nefavorabilă, activitate la limită. De accentuat faptul că depunerile subacvatice din r. Bâc în aval de mun. Chișinău corespund clasei III și II după conținutul total al celor 7 compuși individuali ai bifenililor policlorurați (BPC).

Compararea rezultatelor obținute cu standardele temporare ale depunerilor, incluse în Ghidul canadian pentru estimarea calității mediului, partea destinată calității depunerilor subacvatice (Canadian environmental quality guidelines, 1999), a demonstrat că concentrațiile p,p'-DDD, p,p'-DDE și p,p'-DDT în depunerile analizate sunt mai înalte decât valorile standardelor temporare canadiene (Interim sediment quality guideline standards, ISQGS – 3,54, 1,42 și 1,19 ng/g de m. usc., corespunzător) în mai multe zone de prelevare.

În fl. Nistru și r. Prut concentrațiile p,p'-DDE au depășit valorile standardelor temporare în toate probele analizate, iar concentrațiile p,p'-DDD și p,p'-DDT – în 43% de probe de apă din fl. Nistru și 50

% – din r. Prut. În râurile Răut și Bâc concentrațiile p,p'-DDD au depășit limitele stabilite în 65% de cazuri, p,p'-DDE – în 59% și p,p'-DDT – în 53% de cazuri (Ivanova et al., 2021). Depunerile subacvatice din fl. Nistru au depășit nivelul efectelor adverse probabile asupra organismelor acvatice (PEL) pentru concentrațiile p,p'-DDE și p,p'-DDT la Soroca și Cocieri. Aceste stațiuni demonstrează un potențial înalt al efectelor nefaste pentru organismele bentonice și cele planctonice. Un număr mai mare de probe din râurile Răut și Bâc au depășit PEL atât pentru p,p'-DDE și p,p'-DDT, cât și pentru p,p'-DDD, în deosebi, în zona orașelor Călărași, Strășeni, Orhei, Bălți și Chișinău. Compușii BPC sunt în limitele ISQG și nu au depășit PEL.

Ghidul norvegian de calitate a mediului (2018) care, de asemenea, poate fi utilizat pentru estimarea toxicității depunerilor subacvatice prevede, la fel, 5 clase de calitate. Conform ghidului, conținutul Σ_4 DDT și Σ_4 HCH în depunerile fl. Nistrul la Soroca, Camenca, Erjova, Goieni, Cocieri au fost în limitele clasei III de calitate și corespund depunerilor cu efecte cronice de lungă durată, iar Σ_4 HCH în amonte de baraj – în limitele clasei IV, cu efecte toxice extensive asupra organismelor acvatice (Ivanova et al., 2021).

4.5 Acumularea unor pesticide organoclorurate în peștii din fl. Nistru

Procesele de pătrundere și bioacumulare a pesticidelor în pești depind nu numai de conținutul acestora în depuneri și apă, dar și de componența hranei, de procesele metabolice în pești, în special, de intensitatea proceselor generative (de reproducere) și a celor plastice (de creștere) (Ghid metodologic ecotoxicologic de monitorizare a mediului, 2021). Este cunoscut faptul că pesticidele se acumulează, în special, în țesuturile cu depozite mari de grăsime, iar bioacumularea depinde și de starea ecologică a ecosistemelor, și de proprietățile nemijlocit ale pesticidelor (Nollet, Rathore, 2019).

În anii '80 ai secolui trecut nivelul DDT și al izomerilor acestui pesticid în mușchii corpului la ciprinidele și percidele din ecosistemele acvatice ale Moldovei atingeau 500 ng/g de masă umedă, în ficat – până la 1200 ng/g și în gonade – până la 700 ng/g de masă umedă, izomerii HCH fiind în cantități aproape de 10-20 de ori mai mici (din arhiva Laboratorului Hidrobiologie și Ecotoxicologie). Nu întotdeauna putem compara datele din prezent cu materialele din perioada trecută, când exista un proces de chimizare extrem de intens, iar metodele și tehnicile de laborator erau diferite față de cele contemporane, cu toate că, în linii generale, aceste rezultate oferă o imagine a conținutului pesticidelor în diferite țesuturi și organe ale peștilor. De menționat și faptul că țesuturile și toate organele peștilor de apă dulce conțin grăsimi care în procesul de prelevare a materialului biologic nimeresc în extras împreună cu pesticidele investigate. În acest caz, este necesară procedura de curățire a extrasului de grăsimi. Asupra

acestui proces s-a lucrat mult timp pentru diminuarea impactului “curățirii” asupra conținutului pesticidelor.

În mostrele analizate de pești *Abramis brama* și *Perca fluviatilis* a fost prezent HCH (α -, și β -HCH), DDT și produsele lui de transformare DDE și DDD. Izomerul predominant a fost β -HCH care, împreună cu α -HCH, a fost depistat în 70% din probele analizate. Concentrațiile Σ HCH în mușchii corpului, ficat și gonade la *A. brama* au fost mai ridicate în comparație cu concentrațiile depistate la *P. fluviatilis*. Conținutul de Σ HCH în mușchii corpului *A. brama* au constituit 0,87-3,2 ng/g, concentrația maximă fiind observată la indivizii cu vârsta de 6 ani. Σ HCH la *A. brama* în ficat a variat între 3,4 și 6,6 ng/g; în gonade – 2,8 și 5,1 ng/g de masă umedă. În mușchii corpului de *P. fluviatilis* Σ HCH au fost în limitele de la 0,21 până la 0,34 ng/g de masă umedă, în ficat – 0,45-1,1 ng/g de masă umedă și gonade – 0,41-0,99 ng/g de masă umedă.

Compușii DDT au fost depistați în 94% de probe analizate. Conținutul metaboliților se micșorează în ordinea următoare: p,p'-DDE>p,p'-DDD>o,p'-DDD>p,p'-DDT>o,p'-DDE>o,p'-DDT. În mușchii corpului *A. brama* valoarea Σ DDT a constituit 15-27 ng/g, în mușchii *P. fluviatilis* – 1,2-5,4 ng/g de masă umedă. În ficatul *A. brama* și *P. fluviatilis* conținutul a fost mai înalt – 21-41 ng/g, și, respectiv, 19-36 ng/g., în gonade – 3,4-7,4 ng/g, și, respectiv, 3,1-6,8 ng/g de masă umedă (Ivanova, 2020). Rezultatele obținute sunt similare concentrațiilor stabilite de către Sapozhnikova, Zubcov ș.a., 2005b pentru peștii din Nistrul inferior și cei din delta Dunării și Marea Neagră (Stancheva, Georgieva, Makedonski, 2013) și mult mai mici decât cele stabilite anterior de către alți autori (Сытник, Колесник, Берсан, 2012).

CONCLUZII GENERALE

1. S-a stabilit existența și conținutul unui șir de substanțe toxice organice persistente, inclusiv pesticidele (α -HCH, β -HCH, γ -HCH și δ -HCH, p,p'-DDT, o,p'-DDT și produșii lor de transformare p,p'-DDD, o,p'-DDD, p,p'-DDE și o,p'-DDE, endosulfan, endrină, HCB), 16 hidrocarburi aromatice policiclice (HAP), bifenili policlorurați (BPC) și difenileteri polibromurați (DEPB) în apele și depunerile fl. Nistru, lacului de acumulare Dubăsari, afluenților Răut, Bâc, și r. Prut prin utilizarea metodelor ajustate și tehnicilor analitice performante.
2. Izomerii γ -HCH, p,p'-DDT, p,p'-DDD, p,p'-DDE au fost depistați aproape în toate probele de apă, în fl. Nistru concentrațiile maxime fiind înregistrate la Naslavcea, iar în apele r. Prut – la Leușeni și Giurgiulești.

3. Concentrațiile sumare ale 8 hidrocarburi aromatice policiclice testate (HAP: naftalină, acenaftilen, acenaften, fluoren, fenantren, antracen, fluoranten, piren), din cele 16 prioritare, indică existența poluării permanente a fl.Nistru și r.Prut cu produse petroliere.
4. Depunerile subacvatice ale ambelor ecosisteme sunt acumulatori ai xenobioticelor investigate. Între conținutul reziduurilor $\Sigma_4\text{HCH}$, $\Sigma_6\text{DDT}$ și conținutul de carbon organic total (TOC) din depunerile investigate a fost stabilită o legătură evidentă, pozitivă, iar între HCB și TOC – o corelație puternică ($r=0,81$). Cele mai înalte concentrații ale pesticidelor sunt stabilite în mâlurile cu dominanța fracțiilor granulometrice $<0,005$ mm în amonte de barajul Dubăsari și în avalul orașelor, traversate de râuri.
5. Dinamica și migrația $\Sigma_4\text{HCH}$ și a $\Sigma_6\text{DDT}$ este asemănătoare, iar între suma acestor reziduuri de pesticide în depunerile subacvatice există o corelație foarte puternică ($r = 0,91$ – pentru fl. Nistru și $r=0,89$ – pentru r. Prut).
6. Dinamica pesticidelor organoclorurate în apă și depuneri subacvatice pe cursul fl.Nistru este similară celei din anii 1977-1987, însă în prezent concentrațiile sunt de zeci de ori mai mici. Totuși, calitatea apelor investigate se atribuie la clasele IV-V de calitate, iar a mâlurilor – la clasele III-IV, conform regulamentelor naționale și standardelor temporare pentru depuneri subacvatice.
7. În urma analizei, în premieră, a bifenililor policlorurați ($\Sigma_{20}\text{BPC}$) și difenileterilor polibromurați ($\Sigma_{34}\text{DEPB}$) în depunerile ecosistemelor acvatice, a fost stabilită predominarea compușilor mai grei (penta- și hexaclorurați) și compușilor ușor bromurați, ceea ce servește ca dovadă de pătrundere în ecosistemele acvatice a apelor uzate sau a scurgerilor de pe suprafață ce conțin BPC și DEPB.
8. Există o corelație pozitivă ($r=0,81$) între conținutul sumar $\Sigma_{16}\text{BPC}$ și TOC în depunerile subacvatice din fl. Nistru, cât și între conținutul BPC individuali și TOC ($r=0,45-0,63$). De asemenea, există o corelație între compușii BPC individuali ($r=0,60-0,98$).
9. Metodologia testată de prelevare a probelor biologice a permis determinarea nivelului de acumulare a pesticidelor organoclorurate DDT și HCH în muchii corpului, ficat și gonadele la *Abramis brama* și *Perca fluviatilis*, ținând cont de proprietățile biologice ale peștilor și conținutul de pesticide în mediu acvatic.

RECOMANDĂRI

1. Procesele de bioacumulare, biotransformare și bioredistribuire a xenobioticelor în rețeaua trofică sunt foarte dificile, fiind dependente de vârsta, sexul, etapa de dezvoltare și intensitatea

metabolismului organismelor, starea mediului lor de trai și, nu în ultimul rând, de proprietățile și compoziția a însuși xenobioticelor și a efectului lor sumar (procese de aditism, synergism și antagonism), se recomandă efectuarea cercetărilor ecotoxicologice ale xenobioticelor în dependență de factorii externi și de parametrii biologici.

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

BIBLIOGRAFIE

1. Canadian environmental quality guidelines. 1999. Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life: DDT, DDE, and DDD. Canadian Council of Ministers of the Environment, Winnipeg. Disponibil: <https://ccme.ca/en/res/ddt-dde-and-ddd-canadian-sediment-quality-guidelines-for-the-protection-of-aquatic-life-en.pdf>
2. COVACI, A., GHEORGHE, A., HULEA, O., SCHEPENS, P. 2006. Levels and distribution of organochlorine pesticides, polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in sediments and biota from the Danube Delta, Romania. In: *Environmental Pollution*, vol. 140, nr. 1, pp. 136–149. ISSN 02697491.
3. CUMANOVA, A., GILCA, G., ORLOVA, N. 2008. The Fate of Persistent Organic Pollutants (POPs) in the Environment. In: *The Fate of Persistent Organic Pollutants in the Environment NATO Science for Peace and Security Series*. Springer, Dordrecht. pp. 161–171. e-ISBN 978-1-4020-6642-9.
4. DRAGAN, D., CUCU-MAN, S., DIRTU, A. C., MOCANU, R., VAECK, L. VAN, COVACI, A. 2006. Occurrence of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in soils and sediments from Eastern Romania. In: *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, vol. 86, nr. 11, pp. 833–842. ISSN 10290397.
5. Ghid de prelevare a probelor hidrochimice și hidrobiologice = Hydrochemical and hydrobiological sampling guidance. 2015, ed.: Toderaș Ion, Zubcov Elena, Bilețchi Lucia, Chișinău, 64 p., JURMINSKAIA, O., BAGRIN, N., ZUBCOV, N., BORODIN N., IVANOVA, A. 2015. Prelevarea suspensiilor și sedimentelor, pp. 40-42. ISBN 978-9975-128-28-5. Disponibil: <https://www.eco-tiras.org/docs/berg/book%20eng%20ro.pdf>
6. Ghid metodologic ecotoxicologic de monitorizare a mediului: problematică, tehnici de laborator și investigarea riscului asupra sănătății. 2021. BSB27-MONITOX, Programul Operațional Comun Bazinul Mării Negre, Institute of Zoology, Center of Research of Hidrobiocenoses and Ecotoxicology; editori: Elena Zubcov, Antoaneta Ene. Chișinău, 112 p., ISBN 978-9975-157-79-7. Disponibil: <https://zoology.md/sites/default/files/2021-10/Ghid%20metodologic%20ecotoxicologic%202021.pdf>.
7. Ghidul Norvegian de calitate a mediului. 2018. Direcția Grupa Directiva Apei 02:2018. 222 p. Klassifiseringsveileder 02:2018 Klassifisering av miljøtilstand i vann. Økologisk og kjemisk klassifiseringssystem for kystvann, grunnvann, innsjøer og elver. Disponibil: <https://www.vannportalen.no/veiledere/klassifiseringsveiledere/>

8. Hotărârea Guvernului Nr. 890 din 12.11.2013 pentru aprobarea Regulamentului cu privire la cerințele de calitate a mediului pentru apele de suprafață. 2013. În: *Monitorul Oficial* Nr. 262-267 art. Nr:1006, 12 p.
9. **IVANOVA, A.** 2018. Long-term residue of DDT compounds in surface sediments from the Dniester River. În: *Tendințe contemporane ale dezvoltării științei: viziuni ale tinerilor cercetători*. Ediția 7, Vol.1, 15 iunie 2018, Chișinău. Chișinău, Republica Moldova: Tipogr. „Biotehdesign”, 2018, pp. 154-159. ISBN 978-9975-108-45-4.
10. **IVANOVA, A.** 2020. Conținutul unor pesticide organoclorurate în *Abramis brama* L. (Cyprinidae) din fluviul Nistru. În: *Buletinul AȘM. Științele vieții*. Nr. 3(342), pp. 136-142. ISSN 1857-064X
11. **IVANOVA, A., WIBERG, K., AHRENS, L., ZUBCOV, E., DAHLBERG, A-K.** 2021. Spatial distribution of legacy pesticides in river sediment from the Republic of Moldova. In: *Chemosphere*, vol. 279, 130923. ISSN 0045-6535. Disponibil: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653521013941>
12. JENSEN, S., LINDQVIST, D., ASPLUND, L. 2009. Lipid extraction and determination of halogenated phenols and alkylphenols as their pentafluorobenzoyl derivatives in marine organisms. In: *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 57, nr. 13, pp. 5872–5877. ISSN 00218561.
13. JIANG, X., MARTENS, D., SCHRAMM, K. W., KETTRUP, A., XU, S. F., WANG, L. S. 2000. Polychlorinated organic compounds (PCOCs) in waters, suspended solids and sediments of the Yangtse River. In: *Chemosphere*, vol. nr. 41, 6, pp. 901-905. ISSN 00456535.
14. LIBER, Y., MOURIER, B., MARCHAND, P., BICHON, E., PERRODIN, Y., BEDELL, J. P. 2019. Past and recent state of sediment contamination by persistent organic pollutants (POPs) in the Rhône River: Overview of ecotoxicological implications. In: *Science of the Total Environment*, vol. 646, pp. 1037–1046. ISSN 18791026.
15. LIN, C., CHANG, T. C. 2007. Photosensitized reduction of DDT using visible light: the intermediates and pathways of dechlorination. In: *Chemosphere*, vol. 66, nr. 6, pp. 1003-1011. ISSN 00456535.
16. MANSOURI, A., CREGUT, M., ABBES, C., DURAND, M. J., LANDOULSI, A., THOUAND, G. 2017. The environmental issues of DDT pollution and bioremediation: a multidisciplinary review. In: *Applied biochemistry and biotechnology*, vol. 181, nr. 1, pp. 309-339. ISSN 2732289.
17. NEAMTU, M., CIUMASU, I. M., COSTICA, N., COSTICA, M., BOBU, M., NICOARA, M. N., CATRINESCU, C., VAN SLOOTEN, K. B., DE ALENCASTRO, L. F. 2009. Chemical, biological, and ecotoxicological assessment of pesticides and persistent organic pollutants in the Bahlui River, Romania. In: *Environmental Science and Pollution Research International*, vol. 16, nr. 1, ISSN 16147499.
18. NOLLET, L., RATHORE, H. S. 2019. Pesticides Evaluation of Environmental Pollution. Copyright Year 2012, Published December 10, 2019 by CRC Press 659 p. ISBN 9780367865191.
19. POZO, K., URRUTIA, R., MARIOTTINI, M., RUDOLPH, A., BANGUERA, J., POZO, K., PARRA, O., FOCARDI, S. 2014. Levels of Persistent Organic Pollutants (POPs) in sediments from Lenga estuary, central Chile. In: *Marine Pollution Bulletin*, vol. 79, nr. 1–2, pp. 338–341. ISSN 0025326X.
20. *Priority Pollutant List*. 2014. United States Environmental Protection Agency. [citat: martie 2019]. Disponibil: <https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-09/documents/priority-pollutant-list-epa.pdf>
21. SAPOZHNIKOVA, Y., ZUBCOV, N., HUNGERFORD, S., ROY, L. A., BOICENCO, N., ZUBCOV, E., SCHLENK, D. 2005b. Evaluation of pesticides and metals in fish of the Dniester River, Moldova. In: *Chemosphere*, vol. 60, nr. 2, pp. 196–205. ISSN 00456535.

22. SAZAKLI, E., SIAVALAS, G., FIDAKI, A., CHRISTANIS, K., KARAPANAGIOTI, H. K., LEOTSINIDIS, M. 2016. Concentrations of persistent organic pollutants and organic matter characteristics as river sediment quality indices. In: *Toxicological and Environmental Chemistry*, vol. 98, nr. 7, pp. 787–799. ISSN 10290486.
23. SOLIMAN, Y. S., ALANSARI, E. M. A., SERICANO, J. L., WADE, T. L. 2019. Spatio-temporal distribution and sources identifications of polycyclic aromatic hydrocarbons and their alkyl homolog in surface sediments in the central Arabian Gulf. In: *Science of the Total Environment*, vol. 658, pp. 787–797. ISSN 18791026.
24. STANCHEVA, M., GEORGIEVA, S., MAKEDONSKI, L. 2013. Persistent organic pollutants - PCBs and DDTs in fish from Danube River and from Black Sea, Bulgaria. In: *CBU International Conference Proceedings*, vol. 1, pp. 354–361. ISSN 1805-997X.
25. SUDARYANTO, A., ISOBE, T., TAKAHASHI, S., TANABE, S. 2011. Assessment of persistent organic pollutants in sediments from Lower Mekong River Basin. In: *Chemosphere*, vol. 82, nr. 5, pp. 679–686. ISSN 00456535.
26. TCACIUC, A. P., BORRELLI, R., ZANINETTA, L. M., GSCHWEND, P. M. 2018. Passive sampling of DDT, DDE and DDD in sediments: accounting for degradation processes with reaction–diffusion modeling. In: *Environmental Science: Processes & Impacts*, vol. 20, nr. 1, pp. 220-231. eISSN 2050-7895.
27. Tehnici analitice de înaltă performanță pentru monitorizarea substanțelor toxice din mediu. Ghid metodologic = High-performance analytical techniques for the monitoring of toxicants in environment. Methodological guide. 2021. Ed. Ene Antoaneta. Casa Cărții de Știință, Cluj-Napoca, 178 p., CIORNEA, V., **IVANOVA, A.**, ZUBCOV, E., ENE, A. 2021. Cromatografia gazoasă cu detector de masă (GC-MS) pentru analize de mediu. pp. 142-155. ISBN 978-606-17-1848-1.
28. VAN AEL, E., COVACI, A., BLUST, R., BERVOETS, L. 2012. Persistent organic pollutants in the Scheldt estuary: Environmental distribution and bioaccumulation. In: *Environment International*, vol. 48, pp. 17–27. ISSN 18736750.
29. VOSNIAKOS, F., PASCU, L. F., PETRE, J., CRUCERU, L., VASILE, G., IANCU, V., DINU, C. 2012. The temporal and spatial monitoring of water and sediment physical-chemical quality from Saint George Branch in the period February 2009-February 2011. In: *Fresenius Environmental Bulletin*, vol. 21, nr. 2, pp. 233-245. ISSN: 10184619.
30. YUNKER, M. B., MACDONALD, R. W., VINGARZAN, R., MITCHELL, R. H., GOYETTE, D., SYLVESTRE, S. 2002. PAHs in the Fraser River basin: A critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. In: *Organic Geochemistry*, vol. 33, nr. 4, pp. 489–515. ISSN 01466380.
31. Региональный норматив. Нормы и критерии оценки загрязненности в водных объектах Санкт-Петербурга, 1996. 19 с.
32. СЫТНИК, Ю. М., КОЛЕСНИК, Н. Л., БЕРСАН, Т. А. 2012. Хлорорганические пестициды в органах и тканях рыб устьевого участка Днестра и Днестровского Лимана (обзор). В: *Рибогосподарська наука України*, №. 3, с. 8–13. ISSN 2312-9581.

PUBLICAȚII LA TEMA TEZEI DE DOCTORAT

1. Articole în reviste științifice

1.2 în reviste din alte baze de date acceptate de către ANACEC (cu indicarea bazei de date)

1. **IVANOVA, A.**, WIBERG, K., AHRENS, L., ZUBCOV, E., DAHLBERG, A-K. Spatial distribution of legacy pesticides in river sediment from the Republic of Moldova. In: *Chemosphere* 279 (2021)

2. **IVANOVA, A.** Organochlorinated compounds in the Prut river sediments. In: *Analele Universității "Dunărea de Jos" din Galați. Fascicula II, Matematică, fizică, mecanică teoretică / Annals of the "Dunărea de Jos" University of Galati. Fascicle II, Mathematics, Physics, Theoretical Mechanics*, 41(1), 2018, pp. 40-47. ISSN: 2067-2071. DOI: <https://doi.org/10.35219/ann-ugal-math-phys-mec.2018.1.06>. **EBSCO**

3. CIORNEA, V., **IVANOVA, A.**, ZUBCOV, E. AND ENE, A. Determination of some organochlorine pesticides in the waters of the Prut River. In: *Annals of the University Dunarea de Jos of Galati: Fascicle II, Mathematics, Physics, Theoretical Mechanics*, 39(1), 2016, pp. 81-85. ISSN: 2067-2071. **EBSCO**

1.3 în reviste din Registrul Național al revistelor de profil:

1. **IVANOVA, A.** Conținutul unor pesticide organoclorurate în *Abramis brama* L. (Cyprinidae) din fluviul Nistru. În: *Buletinul AȘM. Științele vieții*. Nr. 3(342), 2020, pp. 136-142. ISSN 1857-064X

2. Articole în lucrările conferințelor și altor manifestări științifice:

2.1 în lucrările manifestărilor științifice incluse în Registrul materialelor publicate în baza manifestărilor științifice organizate din Republica Moldova

1. **IVANOVA, A.** Long-term residue of DDT compounds in surface sediments from the Dniester River. In: *Tendințe contemporane ale dezvoltării științei: viziuni ale tinerilor cercetători*. Ediția 7, Vol.1, 15 iunie 2018, Chișinău. Chișinău, Republica Moldova: Tipogr. „Biotehdesign”, 2018, pp. 154-159. ISBN 978-9975-108-45-4.

2. JURMINSCAIA, O., ZUBCOV, E., ANDREEV, N., **IVANOVA, A.** Evaluarea stării ecologice a fluviului Nistru conform unor parametri fizico-chimici. In: *Functional Ecology of Animals 70th anniversary from the birth of academician I.Toderas*. 21 septembrie 2018, Chișinău. Chișinău, Republica Moldova: Institutul de Zoologie, 2018, pp. 433-443. ISBN 978-9975-3159-7-5.

3. UKRAINSKIY, V., KOVALYSHYNA, S., DENG, Y., **IVANOVA, A.**, ANDREEV, N., ZUBCOV, E., ENE, A. Concentration of organochlorine pesticides in water and bottom sediments of the Dniester River ecosystem. In: *Sustainable use and protection of animal world in the context of climate change dedicated to the 75th anniversary from the creation of the first research subdivisions and 60th from the foundation of the Institute of Zoology*. Ediția 10, 16-17 septembrie 2021, Chișinău, 2021, pp. 109-112. ISBN 978-9975-157-82-7.

3. Alte lucrări și realizări specifice diferitor domenii științifice:

3.1 rezumate la conferințe

1. UKRAINSKIY, V., DENG, Y., KOVALYSHYNA, S., **IVANOVA, A.**, ZUBCOV, E., ENE, A. Organochlorine pesticides in water and bottom sediments of the Dniester River ecosystem. In: *Environmental Toxicants in Freshwater and Marine Ecosystems in the Black Sea Basin BSB27-MONITOX*. 8-11 septembrie 2020, Kavala, Greece: International Hellenic University, 2020. pp. 26-28.

2. **IVANOVA A.** HCH and DDT residues in sediments from rivers in Moldova, *Abstract Book, International Conference "Environmental Toxicants in Freshwater and Marine Ecosystems in the Black*

Sea Basin BSB27-MONITOX”, September 8-11, 2020, Kavala, Greece, Organotiki OE, p.38, ISBN 978-618-85036-0-1.

3. **IVANOVA, A.**, AHRENS, L., WIBERG, K., DAHLBERG, A-K. Persistent Organic Pollutants in sediments from rivers in Moldova. In: *SETAC Europe 29th Annual Meeting. Abstract Book*, 26-30 May 2019, Helsinki, Finland, pp. 341-342. e-ISSN 2310-3043

4. **IVANOVA, A.**, CIORNEA V., ZUBCOV, E. Organochlorinated Compounds in the Prut River Sediments. In: *Book of abstracts. Scientific Conference of Doctoral Schools. SCDS-UDJG. The Sixth Edition*, Galați, 7th-8th of June 2018, p.164.

5. CIORNEA, V., **IVANOVA, A.**, ZUBCOV, E. ENE, A. Determination of some organochlorine pesticides in the waters of the Prut River. In: *Book of abstracts. Scientific conference of doctoral schools from UDJ GALAȚI. CSSD-UDJG 2016, Fourth Edition*. Romania, Galați, 2nd-3th of June 2016, pp.106-107

6. **IVANOVA, A.** POPs and their migration into the environment. In: *Life sciences in the dialogue of generations: “Connections between universities, academia and business community”*. The International Conference dedicated to the 70th anniversary of foundation of first research institutes of the ASM and the 55th anniversary of the inauguration of the Academy of Sciences of Moldova, Chisinau, March 25, 2016, p. 172. ISBN 978-9975-933-78-0.

3.2 îndrumări metodice:

1. CIORNEA, V., **IVANOVA, A.**, ZUBCOV, E., ENE, A. Cromatografia gazoasă cu detector de masă (GC-MS) pentru analize de mediu. În: *Tehnici analitice de înaltă performanță pentru monitorizarea substanțelor toxice din mediu. Ghid metodologic*. Ed. Ene A. Casa Cărții de Știință, Cluj-Napoca, 2021, pp. 142-155. ISBN 978-606-17-1848-1.

2. ZUBCOV, E., BAGRIN, N., ZUBCOV, N., BORODIN, N., CIORNEA, V., JURMINSKAIA, O., **IVANOV, A.** Componenta chimică a apelor naturale. În: *Monitoringul calității apei și evaluarea stării ecologice a ecosistemelor acvatice*. Chișinău: Elan-Poligraf. 2015, pp. 16-34. ISBN 978-9975-66-503-2.

3. JURMINSKAIA, O., BAGRIN, N., ZUBCOV, N., BORODIN, N., **IVANOV, A.** Sampling of suspensions and sediments. In: *Hydrochemical and hydrobiological sampling guidance.//Prelevarea suspensiilor și sedimentelor*. În: *Ghid de prelevare a probelor hidrochimice și hidrobiologice*. Chișinău: Elan-Poligraf., 2015, pp. 40-42. ISBN 978-9975-66-480-6

ADNOTARE

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

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

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

Domeniu de studiu: 166.01. Ecologie.

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

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

Noutatea și originalitatea științifică constă în stabilirea dinamicii conținutului reziduurilor de $\Sigma_4\text{HCH}$, $\Sigma_6\text{DDT}$, ΣHAP în apele, depunerile subacvatice și țesuturile de pești din ecosistemele acvatice transfrontaliere, descifrarea migrației acestor substanțe în timp și spațiu fiind temeiul pentru dezvoltarea teoriei funcționării ecosistemelor acvatice. În premieră, au fost stabilite unele legități de acumulare a $\Sigma_{20}\text{BPC}$ și $\Sigma_{34}\text{DEPB}$ în depunerile subacvatice și evaluată starea ecologică a acestora după conținutul POP. Prin ajustarea, implementarea tehnicilor și instrumentului analitic performant a fost determinat nivelul POP în țesuturile a 2 specii de pești.

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

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

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

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

АННОТАЦИЯ

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

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

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

Область исследования: 166.01. Экология.

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

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

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

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

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

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

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

ANNOTATION

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

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

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

Field of investigation: 166.01. Ecology.

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

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

Scientific novelty and originality consists of establishing the dynamics of the residue content of $\Sigma_4\text{HCH}$, $\Sigma_6\text{DDT}$, ΣHAP in water, sediments and fish tissues in transboundary aquatic ecosystems; determination of the migration of these substances in time and space being the basis for the development of the theory of the functioning of aquatic ecosystems in the current conditions. For the first time, some legitimacies of accumulation in the sediments of the industrial compounds $\Sigma_{20}\text{BPC}$ and $\Sigma_{34}\text{PBDE}$ were determined and established; the ecological status of the sediments was evaluated according to several ecological guidelines on POPs content. By adjustment, specifying and implementing high-performance techniques and equipment, results were obtained on the level of accumulation of persistent organochlorine pesticides in the muscles of the body, liver and gonads in 2 species of fish. The investigations and the results obtained expand the knowledge regarding the complex monitoring of the functioning of the aquatic ecosystems.

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

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

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

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

IVANOVA ANASTASIA

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

166.01. Ecologie

Rezumatul tezei de doctor în științe biologice

Aprobat spre tipar: 4.03.2022

Hârtie offset. Tipar offset.

Coli de tipar: 1,0

Formatul hârtiei 60×84 1/16

Tirajul ex. 30

Comanda nr. 2

Tipografia "REAL PRINT" SRL

str. Nicolae Dimo 29/2, Chișinău, MD-2004, Republica Moldova