

CZU: 574.5:628.193(478)

CARACTERIZAREA MATERIEI ORGANICE DIZOLVATE ÎN HIDROECOSISTEMUL VALEA MORILOR, MUN. CHIȘINĂU CU UTILIZAREA ANALIZEI ¹H RMN

GORINCIOI Elena^{1,2}, TRIFĂUȚAN Viorica³

¹Institutul de Chimie, str. Academiei 3, Chișinău, Republica Moldova;

²Universitatea de Stat Tiraspol, Catedra Chimie, str. Gh. Iablocikin, 5, Chișinău,
Republica Moldova.

³Centrul Național de Expertize Judiciare, Ministerul Justiției,
Str. M. Cebotari 2, Chișinău, Republica Moldova.

Rezumat. *Lucrarea prezintă rezultatele preliminare ale cercetărilor, vizând caracterizarea materiei organice dizolvate (DOM) în hidroecosistemul Valea Morilor din municipiul Chișinău, cu aplicarea spectroscopiei ¹H RMN. Cercetarea a fost focalizată pe identificarea particularităților DOM pe baza spectrelor ¹H RMN, fiind propusă în completarea metodelor aplicate pe moment în țară pentru confirmarea caracteristicilor fizico-chimice ale apelor naturale. Din datele experiențelor ¹H RMN pe diferite mostre de apă din lac prelevate la finele lunii octombrie 2021, a fost stabilit profilul chimic al DOM în hidroecosistemul Valea Morilor, care include: hidrocarburi alifatiche nesubstituite, hidrați de carbon, precum și compuși aromatici.*

Cuvinte cheie: *hidroecosistem, poluarea apei, analiza ¹H RMN, materie organică dizolvată.*

CHARACTERIZATION OF ORGANIC MATTER DISSOLVED IN VALEA MORILOR HYDROECOSYSTEM OF CHISINAU CITY WITH THE USE OF ¹H NMR ANALYSIS

Abstract. *This work present the preliminary results of investigations aimed at the characterization of dissolved organic matter (DOM) in the Valea Morilor hydroecosystem (Chisinau muni), with the application of ¹H NMR spectroscopy. The research was focused on identifying the particularities of DOM based on ¹H NMR spectra, being proposed in addition to the currently applied in our country methods to confirm the physico-chemical characteristics of natural waters. From the data of ¹H NMR experiments on various lake water samples taken at the end of October 2021, the chemical profile of the DOM in the Valea Morilor hydroecosystem was established, which includes: unsubstituted aliphatic hydrocarbons, carbohydrates and aromatic compounds.*

Keywords: *hydro-ecosystem, water pollution, ¹H NMR analysis, dissolved organic matter.*

Introducere

Materia organică dizolvată (DOM) este un constituent ubicuitar al apelor naturale. Aceasta reprezintă un amestec chimic eterogen, conținând diverse structuri moleculare (implicit, grupe funcționale), format din produsele degradării biomasei în mediu acvatic și terestru. Concentrațiile acesteia pot fi uneori foarte scăzute, de exemplu, în apele de primăvară și de topire. Pe lângă sursele naturale- resturile în descompunere

ale organismelor de origine vegetală și animală-, există și surse artificiale de substanțe organice: întreprinderi de transport (produse petroliere), fabrici de prelucrare a celulozei/hârtiei și a lemnului (lignine), fabrici de prelucrare a cărnii (compuși proteici), ape uzate agricole etc. Poluanții organici pătrund în corpul de apă în diferite moduri, în principal prin spălarea suprafeței cu apă uzată și ploaie din sol. Se știe, că DOM joacă un rol important în mobilitatea, biodisponibilitatea, soarta și toxicitatea contaminanților organici și anorganici [1].

Spectroscopia de Rezonanță Magnetică Nucleară (RMN) și oportunitățile oferite de această metodă analitică, de a aplica datele măsurătorilor atât la scară moleculară, cât și la scară macroscopică, facilitează avansarea ei rapidă în studiile privind știința mediului. Versatilitatea spectroscopiei RMN a condus la dezvoltarea și implementarea variilor tipuri de tehnici RMN, destinate examinării structurii diferitelor tipuri de probe de mediu, vii și nevii, precum și studiului proceselor critice de mediu. Spectroscopia RMN joacă un rol esențial în înțelegerea naturii diferite a tipurilor de componente ale mediului și proceselor asociate, inclusiv diferitele forme de materie organică găsite în sol, apă și aer, fiind utilizată pentru elucidarea soartei apei, substanțelor organice, poluanților și metalelor din mediu [2].

Folosirea spectroscopiei de RMN pentru caracterizarea DOM este limitată, în principal, de discrepanța dintre concentrația mică a DOM în apele naturale ($0.5-30 \text{ mg C L}^{-1}$) [3] și necesitatea unei cantități sporite de material pentru analiză (cca $75-100 \text{ mg}$ pentru RMN în stare solidă), ceea ce presupune ca etapa indispensabilă a determinărilor, aplicarea tehnicilor de pre-concentrare, pentru izolarea cantităților suficiente de material. Aceste proceduri pot fi destul de laborioase, iar unele tratamente utilizate, care cuprind, de ex., acidefiere și neutralizare, pot altera compoziția structurală a DOM [4]. Iată de ce opțiunea mai rațională și atractivă pentru studiul DOM rămâne a fi aplicarea RMN în stare lichidă, care este favorizată și de buna hidrosolubilitate a materialului organic. Spectroscopia ^{13}C RMN în stare lichidă își poate găsi o întrebuințare apreciabilă pentru identificarea grupelor funcționale ale DOM, dar abundența naturală joasă a nucleelor ^{13}C (de cca 90 de ori mai mică decât abundența naturală a nucleelor ^1H) este totuși o barieră semnificativă în calea realizării unui asemenea fel de analize. Pe când spectroscopia ^1H RMN în stare lichidă oferă două avantaje incontestabile: abundența naturală și sensibilitatea relativă pentru nucleele ^1H înalte, care fiind sprijinite de hidrosolubilitatea mare a DOM, permit caracterizarea DOM cu o pregătire minimală a probelor. Savanții canadieni au descris o tehnică îmbunătățită ^1H RMN de analiza DOM la abundență naturală prin suprimarea

semnalului apei, care permite obținerea directă a spectrelor RMN ale DOM, pentru mostre de apă din râuri, lacuri și ocean fără pre-concentrare [5]. Tehnica dată a fost cu succes utilizată și de alți savanți în caracterizarea structurală și optică a DOM din r. Athabasca, Canada [6]. În lucrarea prezentă comunicăm unele rezultate inițiale vizând caracterizarea DOM în hidroecosistemul Valea Morilor din municipiul Chișinău, pe baza protocolului experimental ¹H RMN, propus de Lam și Simpson [5].

Materiale și metode

Pentru realizarea experiențelor ¹H RMN mostrele de apă au fost diluate cu 10% D₂O (v/v) (99.9%, Sigma-Aldrich), fiind ulterior transferate direct în fiola RMN (5 mm). Măsurătorile au fost realizate la 25°C pe spectrometrul RMN Bruker AVANCE III 400, frecvența de operare – 400 MHz, echipat cu capul de probă 5 mm PABBO BB-1H/D Z-GRD Z108618/0071. Pentru suprimarea rezonanței apei [5] a fost utilizată secvența de pulsuri "Water suppression using 3-9-19 pulse sequence with gradients" (eng.). Analiza ¹H RMN directă a DOM a durat o oră per mostră. Acest timp de achiziție a spectrului ¹H, care a implicat înregistrarea a 1024 scanări, a permis efectuarea studiului calitativ de analiză funcțională a DOM. După înregistrare, spectrele RMN au fost supuse transformării Fourier, utilizând LB 0.3 Hz (LB- line broadening, eng) și procedurilor uzuale de post-procesare automata a spectrului (inclusiv linia de baza și ajustarea fazei).

Rezultate și discuții

Probele de apă din lacul Valea Morilor din municipiul Chișinău au fost prelevate la finele lunii octombrie 2021, din trei sectoare distincte ale lacului, cu acumulare diferită de alge verzi, așa cum cercetarea dată se încadrează într-un studiu mai amplu de perspectivă, vizând și implicarea algelor în indicația ecobiologică a calității apei [7].

Spectrele ¹H RMN ale DOM în toate probele analizate au demonstrat cele mai numeroase rezonanțe în regiunea tipică pentru hidrocarburi alifatice nesubstituite (0.5-2.05 ppm) (Figura 1). Semnale caracteristice protonilor adiacenți la grupe funcționale, precum cea carbonică, esterică sau amidică în regiunea 2.1-3.10 ppm a spectrelor ¹H lipsesc, dar în schimb, sunt prezente rezonanțele în regiunea 3.1-3.90 ppm, care identifică C-H legat cu atomul de oxygen, adică hydrogen din hidrați de carbon. Cele mai puternice semnale în spectre sunt acele ale solventului (apei reziduale) în regiunea 4.40-5.40 ppm. Regiunea tipică pentru derivații conținând grupe

alchenil (5.60-6.10 ppm) este în spectre lipsită de semnale, pe când în regiunea corespunzătoare protonilor aromatici, la 8.30 ppm sunt prezente semnalele respective.

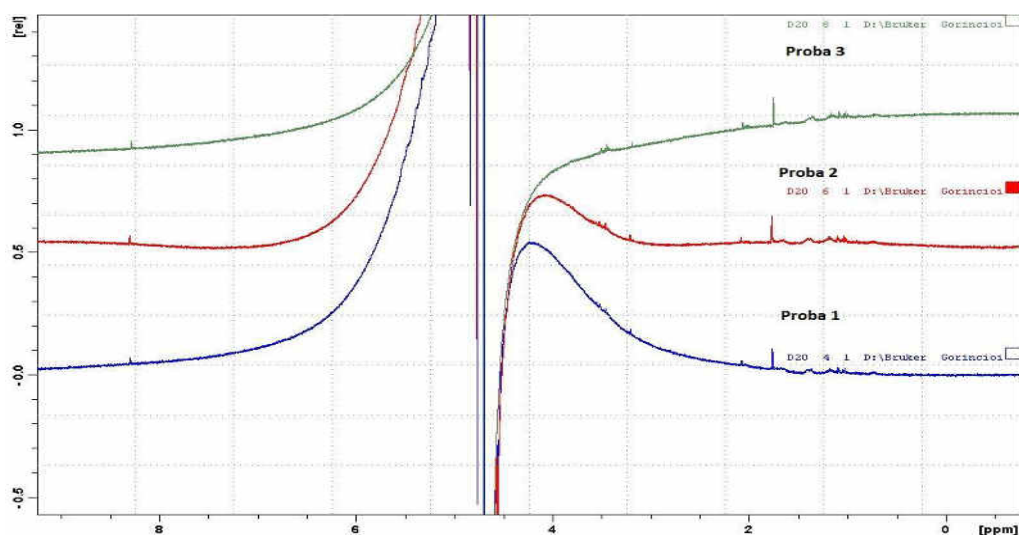


Fig. 1. Spectrele ^1H RMN ale DOM în probele de apă din lacul Valea Morilor, or. Chișinău

Concluzii

Datele experimentale prezentate în lucrare, privind cercetarea DOM în apele naturale cu aplicarea spectroscopiei ^1H RMN sunt de pionierat în Republica Moldova. Materia organică dizolvată în hidroecosistemul Valea Morilor din or. Chișinău constă dintr-un amestec complex de structuri alifatică și carbohidrate, cu o contribuție minoră de compus aromatic. Rezultatele acestui studiu incipient de analiză funcțională calitativă urmează a fi completate prin studii de analiză cantitativă, pe baza aceleiași metode și prin comparație cu metodele aplicate pe moment. În contextul prevenirii perturbărilor ireversibile ale echilibrului ecologic în lac, este preconizată evaluarea sezonieră a stării lacului și aprecierea nivelului de poluare al acestuia, inclusiv prin utilizarea tehnicii spectrale ^1H RMN, dar și prin studii biologice vizând componența algoflorei în hidroecosistemul numit.

Bibliografie

1. CAMPBELL, P.G.C. Interaction between trace metals and aquatic organisms: a critique of the free-ion activity model. In: Tessier, A., Turner, D.R. (Eds.), *Metal Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems*. John Wiley & Sons LTD., Chichester, England, pp. 45–102.
2. SIMPSON, M.J., SIMPSON, A.J. *NMR Spectroscopy: A Versatile Tool for Environmental Research*, Wiley, 2014, 480 Pages.
3. THURMAN, E.M. *Organic Geochemistry of Natural Waters*. Martinus Nijhoff & Dr. W. Junk Publishers, 1985.

4. THURMAN, E.M., MALCOLM, R.L. Preparative isolation of aquatic humic substances. *Environmental Science & Technology*, 1981, 15, 463–466.
5. LAM, B., SIMPSON, A.J. Direct ¹H NMR spectroscopy of dissolved organic matter in natural waters. *The Analyst*, 2008, 133(2), 263-269.
6. GUÉGUEN, C., BURNS, D.C, McDONALD, A., RING, B. Structural and optical characterization of dissolved organic matter from the lower Athabasca River, Canada. *Chemosphere*, 2012, 87, 932–937.
7. NEDBALIUC, B., CHIRIAC, E., CÂRLIG, V., COADĂ, V., NEDBALIUC, R. Studiul saprobiologic al algoflorei râului Ichel. *Mediul Ambiant*, 2012, nr. 5(65), 41-44.