

CZU: 632.95:577.34:574.5

## PARTICIPAREA PESTICIDULUI DELTAMETRINA ÎN PROCESE DE AUTOPURIFICARE FOTOCHIMICĂ A MEDIULUI ACVATIC

Viorica GLADCHI

Universitatea de Stat din Moldova

Deltametrina face parte din clasa piretroidelor sintetice, care se caracterizează printr-o toxicitate avansată pentru hidrobionți, de aceea prezența acestuia în apă este extrem de periculoasă. În lucrare sunt expuse rezultatele cercetării privind transformările fotochimice ale deltametrinei în mediul acvatic și influența acesteia asupra proceselor de autopurificare chimică a apelor. Deltametrina are un rol dubil în ecosistemele acvatice. Pe de o parte, pesticidul este toxic pentru hidrobionți și reprezintă un factor de risc pentru biota mediului acvatic din cauza acumulării în organismele vii și perturbării proceselor biochimice. Pe de altă parte, deltametrina are un rol pozitiv în realizarea proceselor ecochimice de autopurificare pe cale fotochimică și cu participarea radicalilor liberi, deoarece, în rezultatul acestor procese, la degradarea pesticidului se formează cantități suplimentare de radicali liberi care contribuie la desfășurarea mai efektivă a proceselor nominalizate.

**Cuvinte-cheie:** deltametrină, transformări fotochimice, fotoliză directă, radicali liberi, capacitate de inhibiție a apelor.

### PARTICIPATION OF DELTAMETHRINE PESTICIDES IN PHOTOCHEMICAL PROCESSES OF AQUATIC ENVIRONMENT

Deltamethrin is a synthetic pyrethroid insecticide. This pesticide is highly toxic to aquatic life, particularly fish, and therefore must be used with extreme caution around water. The present paper describes the results of the research on the photochemical transformations of deltamethrin into the aquatic environment and its influence on chemical processes of chemical water purification. Deltamethrin has a useful role in aquatic ecosystems. On the one hand, the pesticide is toxic to hydrobionts and is a risk factor for the biota of the aquatic environment due to accumulation in living organisms and the disruption of biochemical processes. On the other hand, deltamethrin has a positive role in the realization of the photochemical self-purification eco-chemical processes.

**Keywords:** deltamethrin, photochemical self-purification, direct photolysis, free-radicals, inhibiting capacity of water.

### Introducere

Dintre substanțele antropogene care au un impact negativ asupra calității apelor naturale fac parte și pesticidele. Folosirea pesticidelor în cantități enorme în perioada agriculturii intensive a dus la poluarea puternică a solului și a apei. Pesticidele se caracterizează printr-o toxicitate înaltă, au efect mutagen, teratogen, dar cel mai grav este că majoritatea sunt nedegradabile și posedă proprietatea de bioacumulare, astfel poluarea apelor cu pesticide este pe o perioadă lungă de timp.

În majoritatea bazinelor acvatice, cursurilor de apă, mărilor și oceanelor sunt depistate diferite concentrații de pesticide și de alte substanțe organice persistente. Urme ale acestor compuși sunt atestate în apa de ploaie, precum și în cea provenită de la topirea ghețarilor din munți. Nimerind în mediul acvatic prin intermediul apelor uzate, scurgerilor de pe câmpurile arabile și apelor meteorice, pesticidele reprezintă un pericol iminent pentru floră și faună. Acești xenobiotici devin toxici pentru apa naturală, deoarece posedă efect toxic direct asupra hidrobionților, contribuie la schimbarea stării redox a mediului acvatic din oxidantă în reducătoare, astfel se micșorează capacitatea de autopurificare a apei; în cazul în care acestea se oxidează, în rezultatul procesului se micșorează concentrația oxigenului dizolvat și a peroxidului de hidrogen, care sunt foarte importanți, îndeosebi pentru puiet în primele luni de viață, etc. [1].

Unul dintre pesticide din clasa chimică a piretroidelor, deltametrina (DM), se utilizează pentru prepararea insecticidelor folosite în agricultură, zootehnie și menajerie și care se supune degradării sub influența razelor solare. Din formula chimică a deltametrinei (Fig.1) se observă că efect toxic prezintă gruparea nitril, fenoxibenzil și dibromovinil. Din cauza prezenței bromului în structura substanței, pesticidul dat face parte din grupa pesticidelor bromorganice.

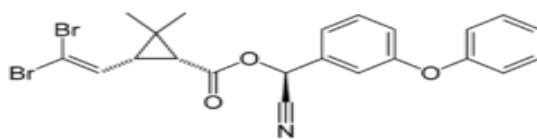


Fig.1. Structura chimică a deltametrinei.

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

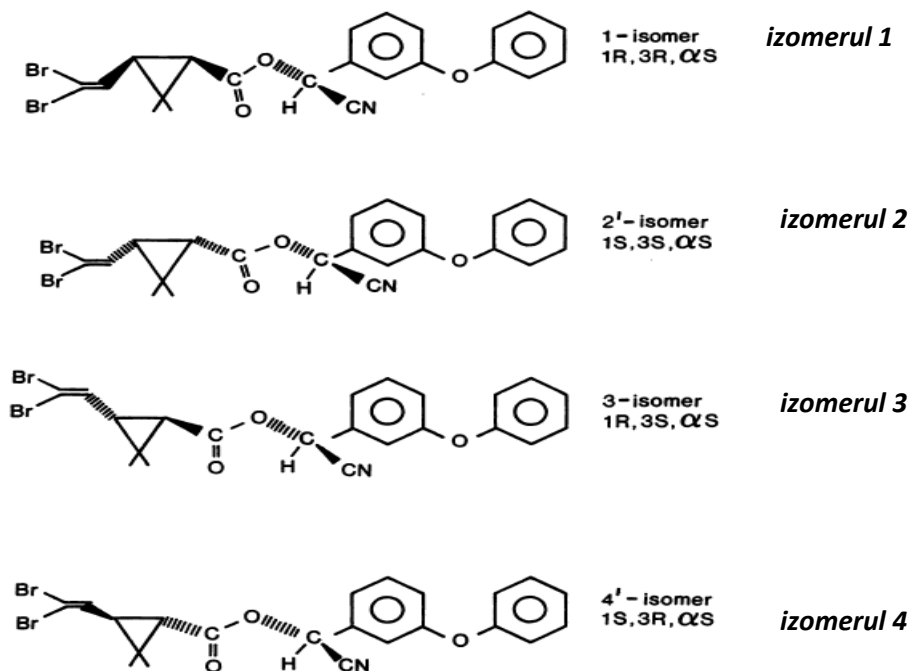


Fig.2. Izomerii deltametrinei [3].

Toxicitatea izomerilor scade de la *izomerul 1* spre *izomerul 4*, astfel ultimul fiind cel mai puțin toxic pentru organismele acvatice [3].

Din cauza că acest pesticid, nimerid în mediul acvatic, are un efect toxic major asupra florei și faunei, îndeosebi asupra peștilor, este foarte important de a studia procesele de degradare a deltametrinei pentru a estima eficacitatea autopurificării mediului acvatic în cazul pătrunderii în el a acesteia [4,5].

*Scopul lucrării* constă în studiul transformărilor fotochimice ale deltametrinei și al influenței acesteia asupra procesului de autopurificare chimică a sistemelor acvatice cu participarea radicalilor liberi.

Pentru aceasta a fost realizat studiul ce privește legăturile fotodegradării a deltametrinei și influența acesteia asupra proceselor de autopurificare a mediului acvatic cu participarea radicalilor liberi.

Un rol important în realizarea proceselor de autopurificare chimică joacă peroxidul de hidrogen, care este prezent în apele naturale. Paralel cu descompunerea catalitică a peroxidului de hidrogen, în mediul de reacție se realizează și procese ce duc la generarea radicalilor liberi.

Despre existența și importanța radicalilor liberi în apele naturale se discută și se studiază nu așa de demult. Conform rezultatelor cercetărilor prezentate în literatura de specialitate, concentrația staționară a radicalilor  $\cdot\text{OH}$ , cel mai puternic oxidant în apele naturale, este foarte mică ( $\approx 10^{-15} - 10^{-17}\text{M}$ ), de aceea la început au apărut dubii ca ei să joace un rol însemnat în procesele de autoepurare a bazinelor acvatice. Datorită reactivității lor, radicalii liberi joacă un rol important în reglarea compoziției și în autoepurarea mediului acvatic.

Sunt mai multe căi de formare a radicalilor liberi în mediile naturale, principalele dintre care sunt următoarele:

- inițierea catalitică ca rezultat al reducerii monoelectronice a  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Inițiatorii în astfel de proces sunt ionii de cupru (II) care se găsesc în mediul apos în formă omogenă sau complecșii chelați ai fierului (III);
- distrucție fotochimică a peroxidului de hidrogen, a compușilor complecși ai fierului și ai cuprului;

- inițiere fotochimică a unor substanțe organice (de exemplu, a oxiacizilor) și anorganice (de exemplu, a nitriților și nitraților);
  - reacțiile cu implicarea ozonului atmosferic, precum și a altor gaze active din atmosferă (NO<sub>2</sub>, NO etc.).
- Reactivitatea radicalilor <sup>•</sup>OH față de majoritatea substanțelor este extrem de înaltă și este caracterizată de constanta vitezei de ordinul 10<sup>9</sup> M<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>.

### Material și metode aplicate

#### Metode spectrofotometrice

Pentru studierea legăturilor cinetice de transformare a deltametrinei și a influenței acesteia asupra proceselor de autopurificare au fost utilizate metode spectrale de determinare a concentrației reagenților, deoarece acestea sunt rapide, exacte și nu necesită manipulări suplimentare de lungă durată cu substanțele investigate.

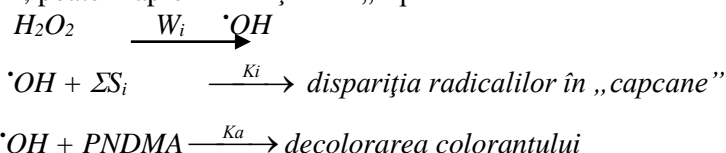
#### Metode cinetice de cercetare

La efectuarea cercetărilor au fost utilizate metode cinetice. Specificul metodelor cinetice constă în sensibilitatea lor și utilizarea valorilor foarte mici ale concentrațiilor componentelor, fapt ce face inacceptabilă cercetarea lor în condiții de câmp. O altă particularitate este legată de faptul că apele naturale constituie un sistem multicomponent, care este supus unui număr mare de acțiuni externe și, în astfel de condiții, este foarte dificil a estima importanța și rolul reacțiilor chimice separat. Din acest motiv este necesar să fie efectuate cercetări în condiții de laborator, pentru a extrapola apoi rezultatele obținute în sistemele naturale. Scopul principal al cercetărilor de laborator constă în relevarea mecanismelor tipice de transformare a substraturilor, în stabilirea dependențelor funcționale dintre caracteristicile cinetice, parametrii sistemului și structura moleculară a substanțelor. La modelarea sistemelor naturale acvatică s-a ținut cont de principiul „de la simplu la compus”. Pe parcursul cercetărilor cel mai simplu sistem „apă distilată – deltametrină” devenea treptat tot mai complex prin introducerea în el a diferitor componente ale apelor naturale. În cadrul fiecărui sistem studiat se variază concentrațiile tuturor componentelor, fiind estimate legăturile cinetice respective.

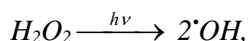
Studiul cinetic al procesului de oxidare a substratului s-a realizat cu ajutorul celulei termostatăte; volumul total al soluției de cercetat constituie 40 ml. Cinetica reacțiilor se urmărește cu ajutorul metodei de colectare a probelor. Reacțiile se urmăresc până la distrucția substanței de la 50% și mai mult. În calitate de caracteristică cinetică a procesului se iau vitezele inițiale.

*Utilizarea colorantului p-nitrozodimetilanilină (PNDMA) pentru studiul proceselor de autoepurare radicalică a sistemelor acvatică*

Deoarece concentrația staționară a radicalilor <sup>•</sup>OH este foarte mică, valoarea ei nu poate fi determinată prin metode directe, deoarece acestea sunt costisitoare. De aceea, s-a parcurs la utilizarea metodelor indirecte cu folosirea diferitor „capcane” și acceptori specifici ai radicalilor <sup>•</sup>OH. În calitate de o asemenea „capcană” se utilizează pe larg colorantul p-nitrozodimetilanilină (PNDMA), care pe parcursul reacțiilor ce decurg în apele naturale cu participarea radicalilor <sup>•</sup>OH se decolorează. După viteza de decolorare, în condiții de inițiere forțată a radicalilor <sup>•</sup>OH, poate fi apreciat conținutul „capcanelor” de <sup>•</sup>OH în mediul acvatic:



Dacă ca sursă de radicali <sup>•</sup>OH se folosește fotoliza H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:



atunci, măsurând viteza de decolorare a PNDMA, în cazul fotolizei H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> în apă distilată și la diferite adaosuri de apă naturală, se poate aprecia proprietatea inhibitoare a mediului acvatic legată de procesele radicalice de autoepurare cu participarea radicalilor <sup>•</sup>OH ( $\Sigma K_i[S_i]$ ):

$$\sum k_i[S_i] = \frac{V_{tot}}{V_{a.n.}} \cdot k_A[PNDMA]_0 \left[ \frac{W_{a.d.}}{W_{a.n.}} - 1 \right],$$

unde:

$W_{a.d.}(W_{a.n.})$  – viteza inițială de decolorare a PNDMA la descompunerea fotolitică a  $H_2O_2$  în apă distilată (naturală);

$V_{tot.}$  – volumul total al amestecului;

$V_{a.n.}$  – volumul apei naturale în proba analizată.

$K_a=1,25 \cdot 10^{10}$  l/mol·s – constanta de viteză a reacției dintre  $\cdot OH$  și PNDMA.

Măsurând parametrul capacității de inhibare pentru diferite ape naturale, atât pure, cât și poluate (de exemplu, în zona scurgerilor apelor uzate), se observă o mare variație a valorilor acestui parametru. Se cunoaște că atunci când  $\Sigma k_i[S_i] < 10^4$  s<sup>-1</sup>, apa se consideră pură; la valori  $\Sigma k_i[S_i] > 10^6$  s<sup>-1</sup> apă este foarte poluată, iar pentru majoritatea apelor naturale este tipică mărimea  $\Sigma k_i[S_i] = 10^5$  s<sup>-1</sup>. Mărimea parametrului capacității de inhibiție și sensul lui fizic permit tratarea acestui parametru ca fiind constanta efectivă de viteză a reacției de „dispariție” a radicalilor  $\cdot OH$  în mediul acvatic:

$$[\cdot OH] = W_i / \Sigma k_i[S_i].$$

Cunoscând constanta vitezei de interacțiune a  $\cdot OH$  cu poluantul P ( $k_{o,p}$ ), poate fi apreciată constanta efectivă a vitezei de transformare radicalică a acestei substanțe:

$$k_{OH} = k_{o,p}[\cdot OH] = k_{o,p} \cdot W_i / \Sigma k_i[S_i].$$

Cu cât mai mic este parametrul  $\Sigma k_i[S_i]$ , cu atât mai mare este aportul sursei radicalice în autoepurarea mediului. Deci, viteza de inițiere a radicalilor  $\cdot OH$  înaltă și capacitatea de inhibare a apei naturale scăzută creează condiții pentru decurgerea efectivă a proceselor de autoepurare a ei după mecanism radicalic [1,6].

Pentru realizarea cercetărilor privind studiul transformărilor fotochimice ale deltametrinei în sistemele acvatice și influența ei asupra proceselor de autopurificare chimică a apelor naturale s-au preparat sisteme model care au fost supuse iradierii cu raze UV. În calitate de sursă de radiație UV s-a utilizat un aparat modern *Simulator Solar Oriel 9119X* înzestrat cu filtre care permit modelarea spectrului cu care se iradiază sistemele model [7,8].

În cercetări s-au utilizat trei filtre diferite:

– *filtrul Air Mass (AM0)*, care permite trecerea razelor UV care corespund spectrului solar ce ajunge spre Terra, până a pătrunde în atmosferă (spectru solar din spațiul extraterestru). Acest filtru blochează o parte din razele IR și prin aceasta se evită încălzirea soluțiilor iradiate. Iradierea soluțiilor cu utilizarea acestui filtru face posibilă studierea impactului radiațiilor UV începând aproximativ cu 250 nm;

– *filtrul AM 1.5D*, care simulează cantitatea de energie solară și lungimile de undă ale razelor UV ce ajung la suprafața solului atunci când Soarele se găsește la 48.2° față de zenit. Acest filtru simulează iradierea solară după ce unele raze UV au fost absorbite de stratul de ozon, vaporii de apă din atmosferă, bioxidul de carbon, metanul, aerosolii, freonii și alte componente ale atmosferei;

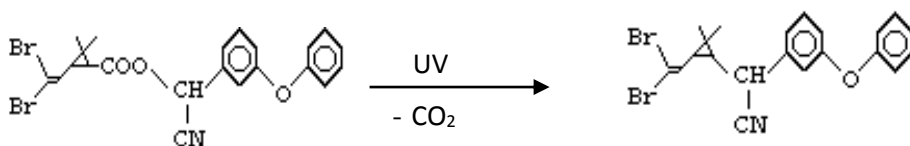
– *filtrul UVC-blocking*, care blochează trecerea razelor UV cu lungimile de undă mai mici de 290 nm. Razele cu lungimi de undă mici se caracterizează prin energii mari, astfel posedă proprietăți fotochimice pronunțate. La nivelul atmosferei aceste raze sunt absorbite de stratul de ozon.

În afară de *Simulator Solar Oriel 9119X*, sistemele model au fost iradiate cu lampa policromatică ДРТ-400.

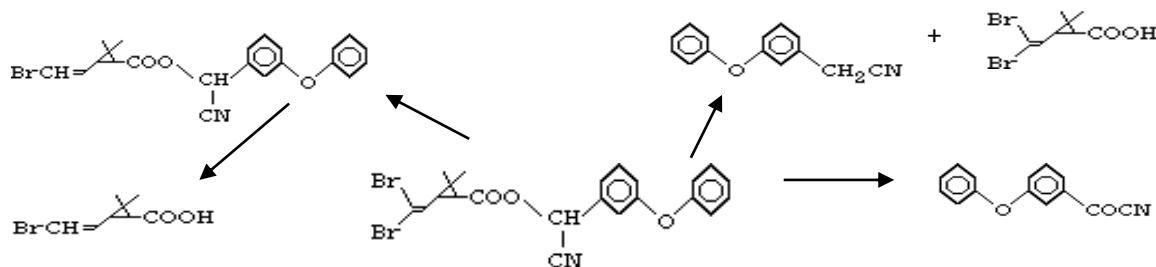
### Rezultate și discuții

Pentru a studia fotoliza directă a deltametrinei, soluția saturată a acesteia a fost spectrofotometrată și determinată lungimea de undă la care absorbanta este maximală ( $\lambda=300$  nm).

Studiul fotolizei directe a soluției de deltametrină denotă că acest proces decurge foarte lent și aportul lui la destrucția pesticidului este foarte mic. Din literatură se cunoaște că în cazul iradierii cu raze UV cca 3% de deltametrină se supun decarboxilării [9]:



Dacă deltametrina este iradiată cu raze UV în jur de 4–8 ore, atunci ea suferă o fotoliza după un mecanism mai complex [9]:



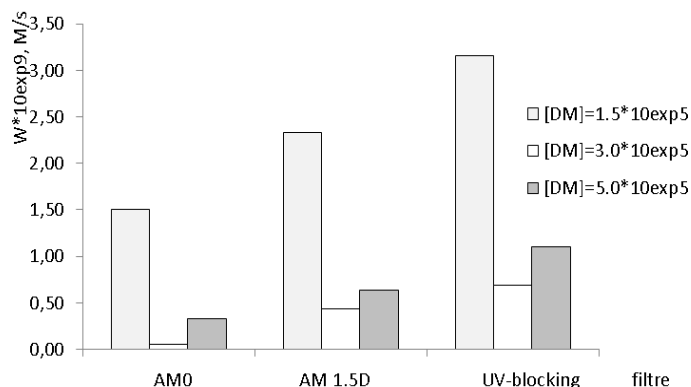
Așadar, în condițiile sistemelor model este foarte dificil de a studia fotoliza directă a deltametrinei, poate fi doar cercetată influența acesteia asupra proceselor de autopurificare chimică a mediului avatic.

Pentru cercetarea impactului diferitor substanțe asupra proceselor de autopurificare fotochimică foarte des se folosește soluția colorantului PNDMA, care sub influența diferitor particule active la iradiere cu razele UV se distruge și soluția respectivă din galbenă devine incoloră.

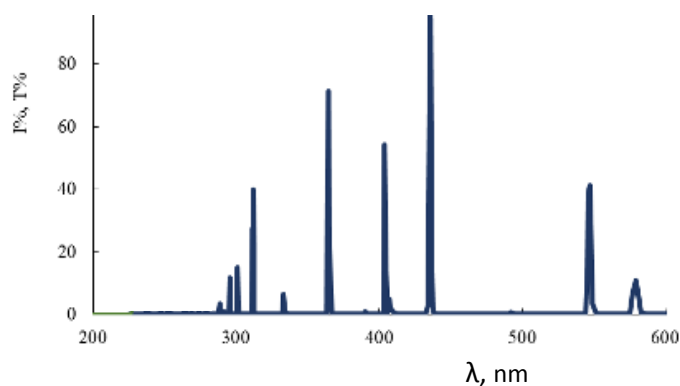
Analizele preliminare de laborator s-au bazat pe studiul sistemelor model formate din deltametrină, colorantul paranitrozodimetilanilină (PNDMA) și apă distilată, sistemele fiind supuse iradierii, variindu-se totodată, cu ajutorul filtrelor, și lungimile de undă ale razelor incidente. Deoarece solubilitatea în apă la 20° a deltametrinei este foarte mică (0,002mg/l [4]), s-a preparat o soluție cu o concentrație arbitrară; dar, variind volumul acestei soluții în sistemul model, s-a putut micșora sau mări concentrația pesticidului.

Utilizarea *filtrului AMO*, *filtrului AM 1.5D* și a *filtrului UV-blocking* a demonstrat deosebiri în vitezele procesului de oxidare a colorantului în prezența pesticidului studiat (Fig.3).

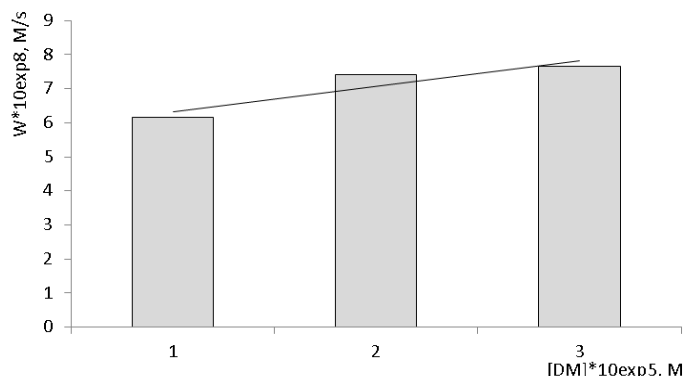
Menționăm că cele mai mari valori ale vitezei de fotooxidare a colorantului se înregistrează la utilizarea iradierii cu aplicarea *filtrului UV-blocking*, a celui care asigură trecerea razelor UV cu lungimile de undă mai mari de 290 nm. Faptul poate fi explicat prin aceea că în acest caz spectrul de emisie a razelor UV se încadrează în domeniul în care are loc absorbția maximală a soluției de pesticid (300 nm). Se cunoaște că deltametrina nu se distruge fotochimic în primile două ore de iradiere, ci doar izomerizează. De aceea, în acest caz deltametrina este susceptibilă să absoarbă energia emisă de sursa de iradiere și să treacă în stare excitată. Ca



**Fig.3.** Comparația vitezelor de fotooxidare a colorantului PNDMA în prezența DM la iradiere cu Solar Oriel 9119X și diferite filtre.  $[PNDMA]_0 = \text{const} = 1,64 \cdot 10^{-5} \text{M}$ .



**Fig.4.** Spectrul de emisie al lămpii DPT-400.



**Fig.5.** Dependența vitezei de fotooxidare a PNDMA în prezența diferitor cantități de DM la iradierea soluțiilor cu lampa DRT-400.  $[PNDMA]_0 = \text{const} = 1,64 \cdot 10^{-5} \text{M}$ .

urmăre, se poate afirma că în acest caz pesticidul joacă rolul de sensibilizator în procesul de oxidare fotochimică a colorantului PNDMA:



Pentru studiul integrat al acțiunii fotochimice a deltametrinei asupra fotolizei PNDMA-ului, sistemele model au fost iradiate cu raze UV, utilizând în calitate de sursă de iradiere și lampa DRT-400, al cărei spectru de radiații se caracterizează prin trei linii intensive (la 312 nm, 365 nm și la 436 nm) (Fig.4) [10].

În comparație cu iradierea asigurată de *Solar Oriel 9119X*, spectrul de emisie al lămpii DRT-400 este mult mai complex și influențează mult mai efectiv viteza fotolizei PNDMA-ului (Fig.5). Ca urmare, vitezele transformărilor fotochimice în acest caz sunt cu unu-două ordine mai mari în comparație cu utilizarea simulatorului în calitate de sursă de iradiere.

Pentru a estima aportul proceselor de autopurificare radicalică a mediului acvatic în prezența deltametrinei, au fost modelate sisteme mai întregi, care conțineau deltametrină (ca substanță participantă în procesele respective), PNDMA (ca „capcana” de radicali  $\cdot\text{OH}$ ) și peroxidul de hidrogen, care este o sursă efectivă de radicali  $\cdot\text{OH}$  în cazul iradierii soluțiilor cu raze UV. Scopul principal în aceasta fază de cercetare constituie confirmarea sau infirmarea ipotezei că acest pesticid participă la regenerarea radicalilor  $\cdot\text{OH}$ . Astfel, calculând viteza de decolorare a PNDMA, în cazul fotolizei  $\text{H}_2\text{O}_2$  în apă distilată și la diferite adaosuri de deltametrină, se poate aprecia proprietatea inhibitoare a sistemului model legată de procesele radicalice de autopurificare cu participarea radicalilor  $\cdot\text{OH}$ .

Analiza rezultatelor obținute denotă următoarele. La iradierea sistemelor DM-PNDMA- $\text{H}_2\text{O}_2$  cu simulatorul solar înzestrat cu diferite filtre, vitezele de distrucție fotolitică a colorantului se încadrează în ordinul  $10^{-9}\text{M/s}$  și manifestau tendință de creștere împreună cu majorarea conținutului de pesticid în mediul de reacție (Fig.6).

Vitezele cele mai mari s-au înregistrat în cazul filtrului AMO, deoarece acest filtru permite trecerea razelor cu lungimi de undă în intervalul 250-400 nm. Aceste raze UV posedă energii mari, favorizând fotoliza intensă a peroxidului de hidrogen. Viteze mai mici s-au înregistrat în cazul folosirii filtrului *UVC-blocking*, iar cele mai mici – în cazul filtrului *AM1.5D*, diferența de viteze fiind cauzată de diferitele lungimi de undă ale razelor cu care se iradiază soluțiile cercetate.

Din literatură de specialitate se cunoaște că deltametrina este o piretroidă sintetică care are proprietăți nucleofile. Radicalii  $\cdot\text{OH}$ , proveniți din fotoliza peroxidului de hidrogen, posedă exces de densitate electronică având un electron necuplat, astfel energetic atacă această substanță, îndeosebi la legătura dublă sau la inelul benzenic [11]. Un posibil mecanism de interacțiune dintre pesticid și radicalii  $\cdot\text{OH}$  ar putea fi redat printr-o adiție electrofilă cu formarea unor radicali mari, care apoi să scindeze, eliberând în mediu inclusiv radicalii  $\cdot\text{OH}$  (Fig.6):

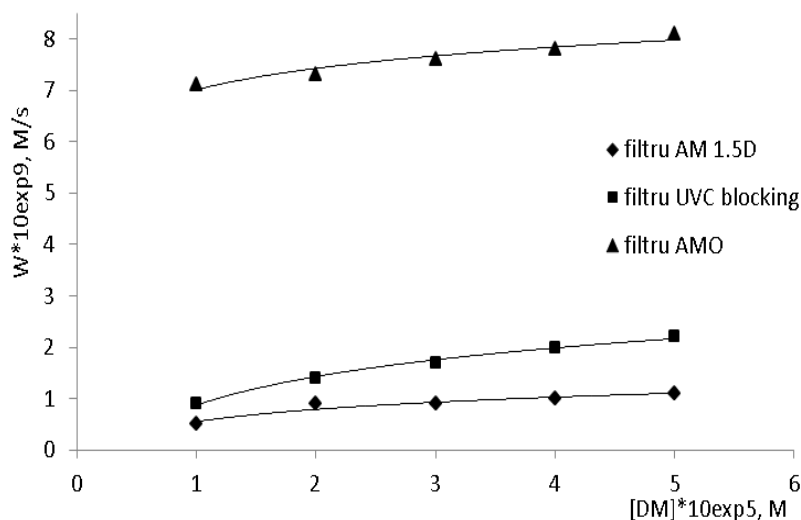


Fig.5. Dependenta vitezei de fotooxidare a PNDMA în prezența peroxidului de hidrogen și a diferitor cantități de DM la iradierea soluțiilor cu Solar Oriel 9119X și diferite filtre.  $[\text{PNDMA}]_0 = \text{const} = 1,64 \cdot 10^{-5}\text{M}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = \text{const} = 10^{-5}\text{M}$ .

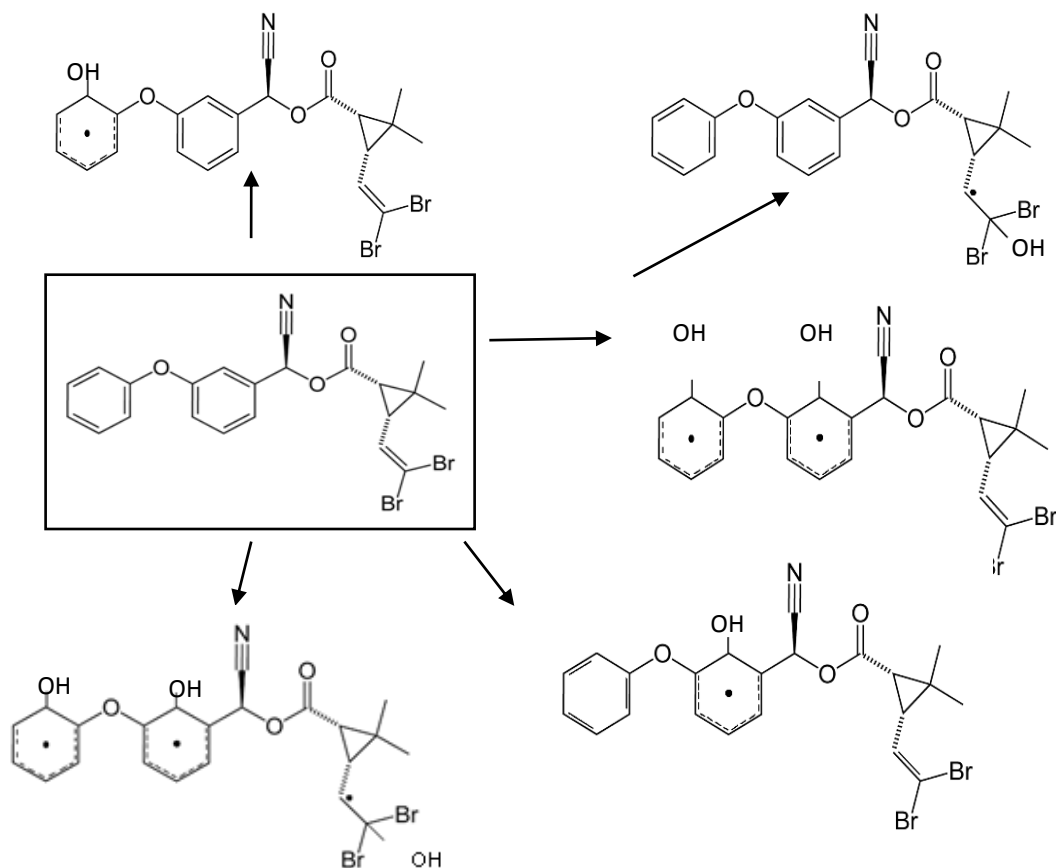


Fig.6. Formarea radicalilor de deltametrină la interacțiunea cu radicalii  $\cdot\text{OH}$  [9].

La explicarea datelor empirice obținute trebuie să se țină cont de faptul că, în general, după capacitatea reactivă a produselor interacțiunii radicalilor secundari cu radicali  $\cdot\text{OH}$ , componentele apelor naturale se împart convențional în două grupe principale [1].

Prima grupă include substanțe, radicalii cărora sunt puțin reactivi sau care, în urma diverselor transformări, trec în formă nereactantă. Aceste substanțe sunt eventualele „capcane” de radicali din apele naturale. În rezultatul prezenței acestora în apă are loc distrugerea lanțurilor radicalice și diminuarea eficacității proceselor de autopurificare radicalică.

Cea de-a doua grupă include substanțele radicalii cărora, ca urmare a proceselor de transformare, conduc la generarea suplimentară a radicalilor  $\cdot\text{OH}$  în mediu, favorizând prin acest fenomen intensitatea proceselor de autopurificare radicalică a apelor.

Rezultatele obținute în cadrul cercetărilor denotă că deltametrina face parte din substraturi din grupa a doua. În acest caz, se realizează procesul radicalic, în lanț, al oxidării conjugate a componentelor apelor naturale, ceea ce contribuie la desfășurarea mai efectivă a proceselor de autopurificare radicalică a apelor și este un fenomen benefic pentru ecosistemele acvatice. Așadar, se poate presupune un mecanism schematic de interacțiune a substanțelor ce se găsesc în sistemele model supuse iradierii (Fig.7).

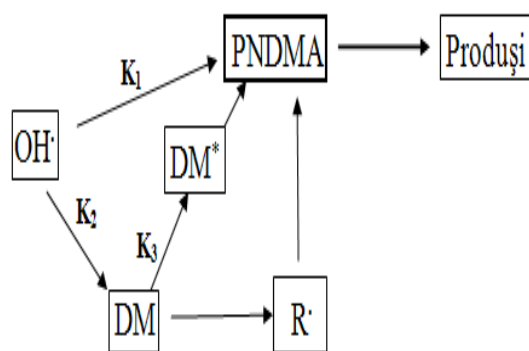


Fig.7. Schema de interacțiune a radicalilor  $\cdot\text{OH}$ , deltametrină și PNDMA la iradiere cu razele UV.

Pentru a demonstra rolul deltametrinei în procesele de autopurificare fotochimică a apelor, a fost determinată capacitatea de inhibiție ( $\Sigma k_i S_i$ ) a sistemelor model supuse iradierii și concentrația staționară de radicali  $\cdot\text{OH}$  în ele (Fig.8). Datele obținute denotă reducerea esențială a capacității de inhibiție a mediului cu creșterea conținutului de pesticid în sistemele modelate; mediul acvatic în ele se schimbă de la cel poluat până la starea normală a acestuia. Reducerea capacității de inhibiție a sistemului confirmă faptul că pesticidul participă la autopurificarea mediului acvatic și la interacțiunea lui cu radicalii  $\text{OH}$ , are loc formarea unor noi radicali liberi activi, care duc la decolorarea PNDMA-ului. Așadar, numărul „capacanelor” de radicali în sistemele model iradiate se micșorează cu creșterea concentrației de deltametrină.

La fel, creșterea concentrației staționare a radicalilor  $\cdot\text{OH}$  de la ordinul  $10^{-17}\text{M}$  până la  $10^{-15}\text{M}$  favorizează desfășurarea proceselor de autopurificare chimică a mediului acvatic pe cale radicalică. Menționăm că schimbări mai pronunțate se înregistrează la iradiere cu utilizarea filtrului *UVC-blocking*, spectrul de emisie al căruia include și unde de cca 300 nm, care corespund cu maximumul de absorbție a deltametrinei.

### Concluzii

Deltametrina se supune fotolizei directe cu o viteză foarte mică, ceea ce nu este favorabil în realizarea proceselor de autopurificare radicalică a mediului acvatic prin fotoliza directă. În schimb, pesticidul exercită o influență pozitivă în desfășurarea proceselor de autoepurare radicalică a apelor naturale, deoarece la interacțiunea cu radicalii  $\cdot\text{OH}$  nu întrerupe lanțul, ci generează noi radicali care sunt activi, ducând la decolorarea PNDMA-ului.

S-a confirmat eficiența aplicării metodelor cinetice în explicarea legităților de transformare a substanțelor în mediul acvatic și în evaluarea intensității proceselor de autopurificare chimică a apelor naturale. A fost propus mecanismul posibil de transformare fotochimică a deltametrinei în prezența colorantului PNDMA și a peroxidului de hidrogen în sistemele model cercetate.

Deltametrina are un rol dual în ecosistemele acvatice. Pe de o parte, pesticidul este toxic pentru hidrobionți și reprezintă un factor de risc pentru biota mediului acvatic din cauza acumulării în organismele vii și perturbării proceselor biochimice. Pe de altă parte, deltametrina are un rol pozitiv în realizarea proceselor ecochimice de autopurificare pe cale fotochimică și cu participarea radicalilor liberi, deoarece în rezultatul acestor procese la degradarea pesticidului se formează cantități suplimentare de radicali liberi care contribuie la desfășurarea mai efectivă a proceselor nominalizate.

### Referințe:

1. DUCA, Gh., GLADCHI, V., ROMANCIUC, L. *Porcese de poluare și autoepurare a apelor naturale*. Chișinău: CE USM, 2002. 144 p.
2. JAMES, M. *Chemical and Photochemical Isomerization of Deltamethrin*. Canada: Centre for Inland Waters, 1999, p.1613-1617.
3. KRISTIN, E. Day. *Transformation Products and Aquatic*. Canada: National Water Research Institut, 1991. 241 p.
4. Technical Fact Sheet. *Deltamethrin*. National Pesticide Information Center. – <http://www.npic.orst.edu/factsheets/Deltatech.htm> [Accesat: 15.11.2009]
5. BAVOUX, C., BONNARD, N., JARGOT, D. *Fiche Toxicologique FT193. Deltaméthrine*. Paris: Insistut national de recherche et de securite. 2007. 6 p.
6. GLADCHI, V. *Transformările catalitice și starea redox a mediului ambiant / Sub red. acad. Gh.Duca*. Chișinău: CEP USM, 2018. 212 p. ISBN 978-9975-71-996-4

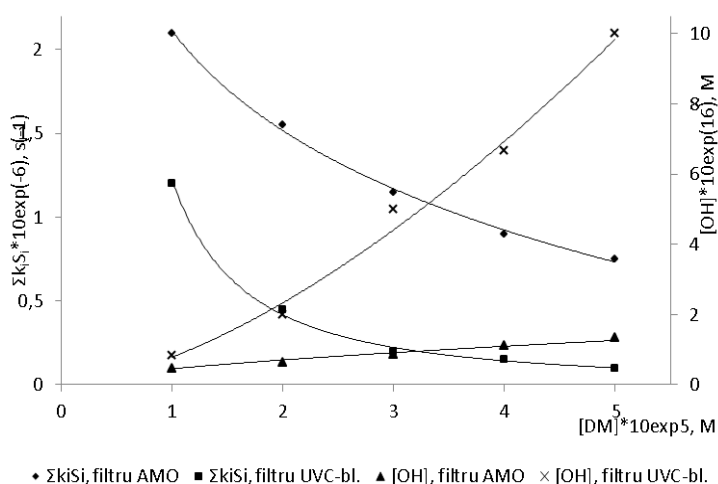


Fig.8. Variația capacității de inhibiție și a concentrației radicalilor  $\cdot\text{OH}$  la iradierea simulatorului funcție de concentrația deltametrinei în sistemele modelate.



7. The Sun as an Energy Resource./ Renewable Energy World, 2003, p.90-93.
8. Solar Power. Battery and Energy Technologies. [http://www.mpoweruk.com/solar\\_power .htm/](http://www.mpoweruk.com/solar_power.htm/) [Accesat: 20.04.2019]
9. Deltamethrin. <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc97.htm/> [Accesat: 15.04.2019].
10. [https://studbooks.net/2294774/matematika\\_himiya\\_fizika/opredelenie\\_fotokataliticheskoy\\_aktivnosti\\_hxk2\\_xla2ti3\\_o10/](https://studbooks.net/2294774/matematika_himiya_fizika/opredelenie_fotokataliticheskoy_aktivnosti_hxk2_xla2ti3_o10/)[Accesat: 28.05.2019].
11. LEGRINI, O., OLIVEROS, E. *Photochemical Processes for Water Treatment*. Germany: Unlversiflit Karlsruhe, 1993. 700 p.

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

**Date despre autor:**

**Viorica GLADCHI**, doctor, conferențiar universitar; decanul Facultății de Chimie și Tehnologie Chimică, Universitatea de Stat din Moldova.

**E-mail:** viorica.gladchi@gmail.com

**ORCID:** 000-0002-9960-312X

*Prezentat la 02.07.2019*