

INDICELE DE NITRIFICARE A IONILOR DE AMONIU ÎN APELE RÂULUI NISTRU

Sandu Maria, Tăriță Anatol, Lozan Raisa, Moșanu Elena, Țurcan Sergiu, Goreacioc Tatiana
Institutul de Ecologie și Geografie

Abstract: *The paper presents the fluctuations of the river Dniester Water Nitrification Index, which denotes that downstream of Naslavcea village the nitrification process is intensely (98%), similar to that calculated according information of 2016-2019 years, and towards Palanca village is of 72-79%. I_{nitrif} of river Dniester water has a negative correlates with COD-Cr and BOD₅, being evidenced the influence on the nitrification process of chemical and biochemical degradable substances, which is attested by the reason that the small rivers water are highly polluted (class III-V of quality). 18 references, 2 table, 4 figures.*

Key words: *nitrification index, Dniester river, sources of pollution, chemical and biochemical parameters.*

INTRODUCERE

Fluviul Nistru reprezintă pentru Republica Moldova principala sursă de apă ce poate asigura necesitățile de apă potabilă, precum și necesitățile economiei republicii. Debitul mediu multianual de apă este de 292-316 m³/s. Resursele de apă ale bazinului Nistru în limitele teritoriului Republicii Moldova sunt evaluate la 10 700 mil. m³, dintre care mai puțin de 30% se formează pe teritoriul țării [1]. Un alt subiect privind fluviul Nistru este condiționat de colaborarea internațională, ținând cont de caracterul lui transfrontalier. Astfel republica este obligată să respecte cerințele Convenției regionale privind protecția și utilizarea cursurilor de apă transfrontaliere și a lacurilor internaționale (Helsinki, 1992) la care a aderat [2].

În Planul de Gestionare a Districtului Bazinului Hidrografic Nistru pentru perioada 2017-2022 [1] se prevede asigurarea de către *Institutul de Ecologie și Geografie* a suportului științific al procesului decizional privind gestionarea patrimoniului natural, inclusiv a Ariilor Naturale Protejate de Stat (ANPS). Rolul efectuării cercetărilor științifice ține și de evaluarea presiunilor și a impacturilor asupra resurselor de apă în Districtul Nistru.

Scopul prezentului studiu prevede evaluarea surselor de poluare și al indicelui de nitrificare a ionilor de amoniu din apa fluviului (fl.) Nistru, reieșind din cantitatea mare de azot amoniacal deversată în apele de suprafață (de ex., în a. 2014 s-au deversat 167,5 tone de azot amoniacal, ceea ce constituie 81% din totalul pe Republică, fiind de 2,7 ori mai mult ca norma admisă) [3], iar etapele de transformare biochimică a amoniului sunt un proces cu diferit impact asupra biotei acvatice și consum semnificativ de oxigen din apă (1 mg NH₄-N consumă în proces 4,6 mg O₂) și printr-o producție mare de acizi (1 mol de NH₄-N formează 2 moli de H⁺) [4].

Indicele relativ de nitrificare a ionilor de amoniu a fost evaluat și de Lavoie Martin, etc. (2003) în studiul dinamicii ionilor NO₃⁻ din cadrul modelelor de simulare a împăduririlor, fiind relevată o probabilitate mai mare (88%) în orizontul mineral al solului decât în straturile pădurilor pe o gamă largă de ecosisteme de conifere și foioase, cea ce confirmă și îmbunătățirea gestionării pădurilor. Astfel, a fost prezentată ipoteza că, forma de humus și densitatea rădăcinii ar putea fi folosite ca variabile brute pentru a prezice modificările, potențialul și ratele relative de nitrificare pe teritorii împădurite [5].

MATERIALE ȘI METODE

Indicele de Nitrificare (I_{nitrif} , %) a apelor de suprafață.

Evaluarea procesului de nitrificare a ionilor de amoniu din apele de suprafață a fost efectuată folosind Indicele de nitrificare (I_{nitrif} , %) [6], care caracterizează intensitatea nitrificării ionilor de amoniu/amoniacului, ce are loc în condiții naturale în prezența biotei și al nivelului de poluare existent. Formula de calcul al Indicelui de Nitrificare a apelor de suprafață include concentrația azotului amoniacal, azotit și azotat din apa naturală:

$$I_{\text{nitriř, \%}} = (N\text{-NO}_3 \cdot 100) : (N\text{-NO}_3 + N\text{-NO}_2 + N\text{-NH}_4^+), \text{ unde}$$

$N\text{-NO}_3^-$ – concentrația azotului azotat, mg/L;
 $N\text{-NO}_2^-$ – concentrația azotului azotit, mg/L;
 $N\text{-NH}_4^+$ – concentrația azotului amoniacal, mg/L.

Indicele de Nitrificare a apelor de suprafață din fl. Nistru a fost calculat folosind informația referitor la componența apei din rezultatele monitorizării de către Serviciul Hidrometeorologic de Stat din Republica Moldova și Ucraina [7-9], cercetările efectuate în anii 1981-1987 [10] și 1995-2015, 2019 [11, 12].

Studiul corelațional al $I_{\text{nitriř, \%}}$ a apelor de suprafață în studiu este utilizat pentru a evidenția influența diferitor parametri ai apelor, în funcție de concentrațiile acestora, și a fost realizat cu implicarea a două variabile numerice. Pragul minim acceptat pentru o relație semnificativă statistic este considerat de 0,05 [13].

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Prezența ANPS în bazinul hidrografic (BH) Nistrului este argumentul de bază în evaluarea stării ecologice a apei fluviului respectiv. Fondul ariilor naturale protejate de stat în bazinul Nistrului deține o suprafață de 66,9 mii ha., cele mai semnificative fiind rezervațiile naturale Codru (raionul Strășeni, satul Lozova, 5177 ha), Iagorlic (raionul Dubăsari, s. Goian, 836 ha), Plaiul Fagului (raionul Ungheni, s. Rădenii Vechi, 5642 ha) și primul Parc Național Orhei (raioanele Orhei, Călărași, Strășeni și Criuleni, cu 33,8 mii ha) [1].

Un rol important pentru starea ecologică a componentelor mediului în BH Nistru îl au suprafețele împădurite, care constituie 11,1%. În limitele Codrilor de Est vegetația forestieră acoperă 24,3% din suprafață [14]. Cele mai mari corpuri de pădure din Podișul Codrilor sunt în raioanele Strășeni – 35,8%, Călărași – 30,1% și Orhei – 19,4%, iar în Podișul Nistrului – în raionul Șoldănești (18,8%), multe din ele fiind incluse în ariile naturale protejate de stat [1].

Realizarea obiectivelor de mediu stabilite pentru protejarea și conservarea mediului în BH Nistru poate fi compromisă de un șir de presiuni, inclusiv prin poluarea cu compuși ai azotului, care provin din surse punctiforme și difuze de poluare [1]. Sursele principale de poluare punctiformă sunt apele uzate (menajere, municipale, industriale, pluviale și de drenaj) și gunoștile neautorizate. În anul 2018 în raioanele din BH Nistru existau 139 complexe de evacuare și epurare a apelor uzate, dintre care doar 6 (4,3%) funcționau cu epurare normativă, insuficient funcționau 95 complexe (cca 68%), cu epurare parțială erau 11 complexe (cca 8%) și 27 unități (cca 19%) nu funcționau (tab. 1) [15].

Volumul apelor reziduale formate și evacuate în BH Nistru în anul 2017 a fost în total de 662 mil. m³ [16], fiind confirmată existența poluării apei fl. Nistru din motivul funcționării neeficiente a sistemelor de tratare a apelor uzate.

Tabelul 1. Starea complexelor de evacuare și epurare a apelor uzate în bazinul fl. Nistru

BH Nistru	Total unități	Funcționează unități/% cu:			
		epurare normală	epurare insuficientă	epurare parțială	Nu funcționează
Unități	139	6	95	11	27
% din total unități		4,3	68,3	8	19,4

O altă sursă punctiformă de poluare sunt gunoștile. În anul 2018 în BH Nistru erau 644 (697,6 ha) gunoști exploatate, fiind depistate și 1446 (153,6 ha) gunoști ilicite [15]. Deșeurile periculoase constituiau mai puțin de 1% din cantitatea totală de deșeuri acumulate, totuși și ele pot crea un risc sporit pentru calitatea mediului și sănătatea populației [1].

Una dintre sursele de poluare difuză cu compuși ai azotului sunt terenurile agricole, care ocupă peste ¾ (76,5%) din suprafața totală a BH Nistru. Peste ½ (51%) din suprafață este ocupată de

terenuri arabile, pe care se cultivă cereale, plante tehnice și legume. Depunerile atmosferice, de asemenea, sunt surse de poluare difuză, antrenând în procesul scurgerii ape uzate, deșeuri, îngrășăminte chimice, pesticide și alți poluanți [1].

Starea apelor de suprafață în BH Nistru este monitorizată de Serviciului Hidrometeorologic de Stat (SHS). Conform clasificării corpurilor de apă, apa din fl. Nistru poate fi atribuită la clasa de calitate II-III (bună-poluată moderat), ceea ce determină categoriile de folosință a apei: utilizare în alimentare, în scopuri de irigare și recreație [7]. În BH Nistru sunt desemnate și zone pentru captarea apei potabile, în care concentrația ionilor NH_4^+ și NO_2^- nu trebuie să depășească 0,5 mg/L [17]: or. Soroca (aprovizionarea or. Soroca și mun. Bălți); or. Rezina (aprovizionarea or. Rezina); or. Vadul lui Vodă (aprovizionarea mun. Chișinău).

Studiul procesului de nitrificare a ionilor de amoniu este important pentru ecosistemele fluviale și a biotei specifice ciclului azotului prezente în ape. Nitrificarea este caracteristică și în timpul reacțiilor de descompunere aerobe și anaerobe din tehnologiile de tratare a apelor uzate, când azotul din substanțele organice este transformat în compuși ai azotului (ioni de amoniu, amoniac, azotiți, azotați) toxici pentru biota acvatică. Exemplu poate servi concentrația mică a ionilor amoniu, amoniului și azotiților în ape pentru a se întreține viața piscicolă (ape salmonicole: $\leq 0,005 \text{ mg/L NH}_3$; $\leq 0,04 \text{ mg/L NH}_4^+$; $\leq 0,01 \text{ mg/L NO}_2^-$; ape ciprinoide: $\leq 0,005 \text{ mg/L NH}_3$; $\leq 0,2 \text{ mg/L NH}_4^+$; $\leq 0,03 \text{ mg/L NO}_2^-$) [18] și limitat ($0,5 \text{ mg/L NH}_4^+$ și NO_2^-) pentru apa utilizată în scop potabil [17].

Indicele de nitrificare a ionilor de amoniu în apa fl. Nistru.

În studiul realizat în diferite luni (aprilie, iulie și septembrie) ale anului 2019, Indicele de nitrificare al apei fl. Nistru are valori medii în aval de orașul (or.) Soroca (63%), mari (93-98%) până la deversarea râului Bâc, iar în aval de deversare este de 5-7 ori mai mic (13-18%) [12], ceea ce confirmă influența apei poluate din orașul Soroca și a râurilor mici asupra procesului de nitrificare în apa fluviului Nistru (tab. 2).

Tabelul 2. Parametrii CBO5, CCO-Cr, capacitatea de autoepurare și Indicele de nitrificare ai apei din fluviului Nistru

Parametrii	Secțiunea/luna					
	Or. Soroca	s. Puhăceni	s. Șerpeni	s. Telița	Revărsarea r. Bâc	
					Amonte	Aval
	iulie	Aprilie/septembrie.				
CCO-Cr, mgO/L	31,6	5,4/7,2	12,2/16,4	23,1/11,2	19,3/14,9	51,4/109,3
CBO5, mgO/L	8,2	2,8/3,1	5,75/5,2	9,2/7,5	7,9/7,2	12,2/27,4
CA	0,26	0,51/0,43	0,47/0,32	0,4/0,67	0,41/0,48	0,24/0,25
$I_{\text{nitrif.}}, \%$	63	96/93	98/95	93/96	94/92	13/18

Valoarea $I_{\text{nitrif.}}, \%$ al apei fl. Nistru (a. 2019) are o corelare pozitivă cu capacitatea ei de autoepurare (CA, $R^2 = 0,5314$) și demonstrează creșterea valorii lui concomitent cu descreșterea CA, corelarea cu CBO5, CCO-Cr fiind negativă și evidențiază influența asupra procesului de nitrificare atât a substanțelor chimice ($R^2 = 0,4801$), cât și biochimice ($R^2 = 0,4031$) degradabile (fig. 1).

În baza informației SHS [7] a fost calculat Indicele de nitrificare a apei fl. Nistru pe în diferite luni ale anului 2015, fiind constatat că, în aval de satul (s.) Naslavcea și or. Otaci (amonte or. Soroca) procesul decurge intens, cu valori ale $I_{\text{nitrif.}}, \%$, de până la 98%, mai puțin afectat de componența apei, iar spre s. Palanca se stagnează până la 72-79% (fig. 2).

În aval de s. Naslavcea și de or. Otaci $I_{\text{nitrif.}}, \%$, calculat în baza informației Centrului Hidrometeorologic din Ucraina, a variat în anii 2016-2018 [7-9] de la 89 la 97%, procesul fiind intens,

similar Indicelui de nitrificare a apei fl. Nistru calculat în apa pe teritoriul Republicii Moldova în diferite secțiuni și anotimpuri (86-98%) [11, 12].

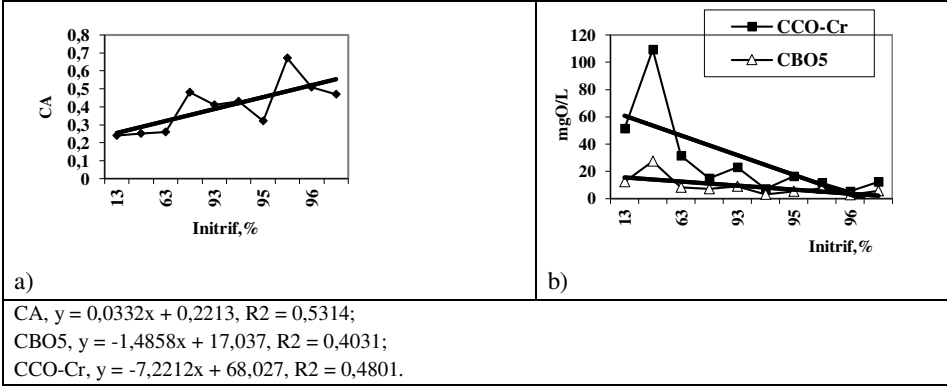


Figura 1. Corelarea Indicelui de nitrificare al apei fl. Nistru în diferite secțiuni și luni ale anului 2019 cu capacitatea de autoepurare (a), CBO5 și CCO-Cr (b).

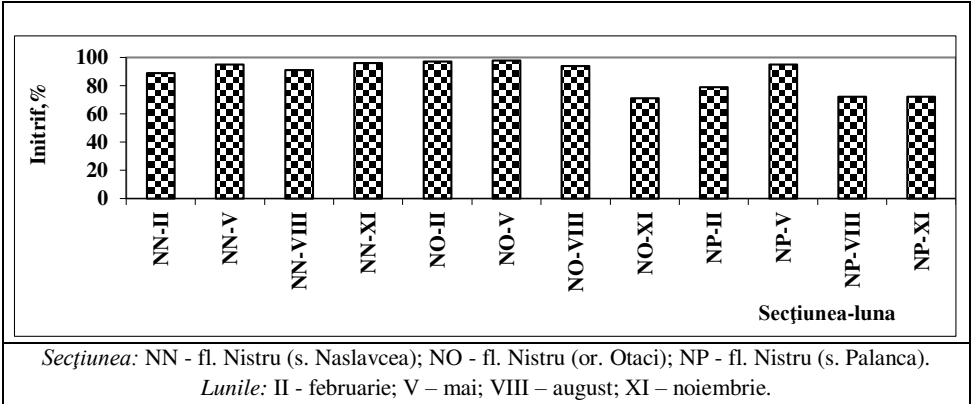


Figura 2. Indicele de nitrificare a apei fl. Nistru pe teritoriul RM în diferite luni ale anului 2015.

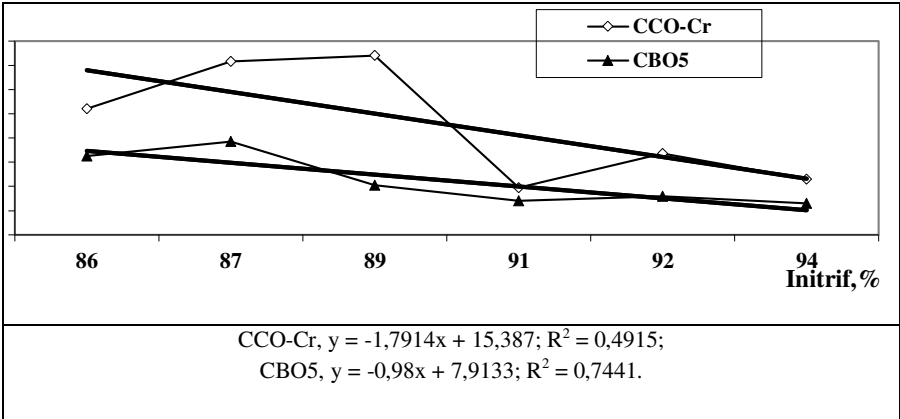


Figura 3. Corelarea Indicelui de nitrificare al apei fl. Nistru în diferite luni ale anului 2015 cu CCO-Cr și CBO5.

Corelarea $I_{\text{nitrif, \%}}$ al apei fl. Nistru cu CCO-Cr și CBO_5 (fig. 3) este similară situației din anul 2019 (CCO-Cr , $R^2=0,4915$; CBO_5 , $R^2=0,7441$), datorită poluanților prezenți în apă. Influența poluării se atestă din motivul că apele râurilor mici sunt foarte poluate (clasa III-V de calitate), provocând la deversare poluarea apei fl. Nistru [1].

În baza valorilor medii lunare anuale ale conținutului N-NH_4^+ , N-NO_2^- și N-NO_3^- din rezultatele studiului realizat în anii 1981-1987 privind calitatea apei din fl. Nistru [10] a fost calculat Indicele de nitrificare mediu pe anii 1981-1987, pe diferite luni ale anilor și diferite secțiuni ale Nistrului Inferior. Evaluarea denotă că la barajul Dubăsari (aval de Centrala Hidroelectrică), media $I_{\text{nitrif, \%}}$ a variat de la 46% (august) la 72% (aprilie); la priza de apă, or. Vadul lui Vodă, de la 42% (octombrie) la 87% (noiembrie); s. Sucleia – de la 31% (septembrie) la 69% (februarie); s. Olănești – de la 53% (august) la 69% (noiembrie) și s. Maiachi – de la 37% (decembrie) la 70% (martie și mai). Cea mai mică valoare a $I_{\text{nitrif, \%}}$ a fost evidențiată în octombrie secțiunea Olănești –16% (fig. 4), fiind demonstrată variația procesului de nitrificare a ionilor de amoniu în dependență de anotimp și prezența surselor de poluare și în sec. XX.

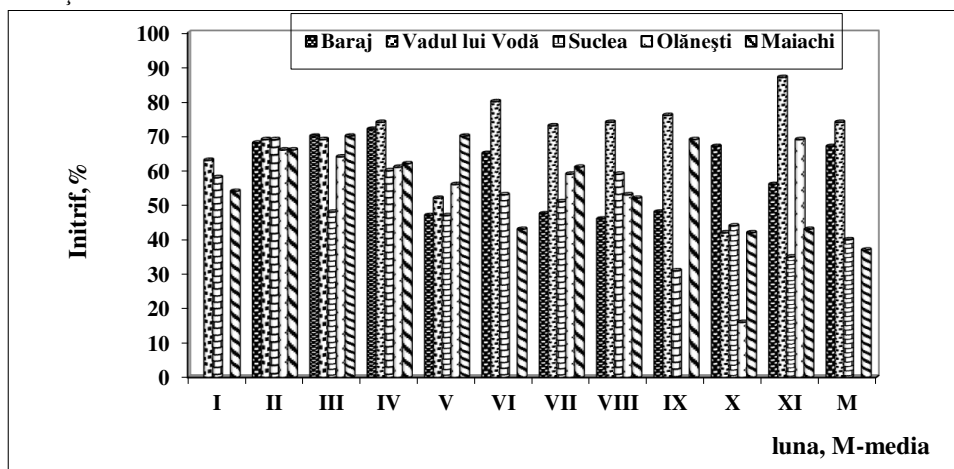


Figura 4. Indicele de nitrificare mediu (anii 1981-1987) în diferite luni și secțiuni ale Nistrului Inferior

Corelarea $I_{\text{nitrif, \%}}$ mediu al apei fl. Nistru cu media CCO-Cr din anii 1981-1987 [10] demonstrează un coeficient pozitiv de corelație doar în secțiunea Vadul lui Vodă ($y = 0,3191x + 17,195$, $R^2=0,1387$), după confluența cu râul Răut. În alte secțiuni se atestă practic lipsa corelării (la baraj: $y = -0,3555x + 24,987$, $R^2 = 0,0285$; s. Sucleia: $y = -0,4266x + 21,256$, $R^2 = 0,0553$; s. Olănești: $y = -0,231x + 19,814$, $R^2 = 0,0067$), fiind necesară evaluarea separată pe ani și anotimp, procesul fiind influențat de nivelul de poluare la momentul prelevării probelor. Astfel, rezultatele obținute în studiul $I_{\text{nitrif, \%}}$ al apei fl. Nistru demonstrează influența substanțelor biochimic degradabile asupra procesului de nitrificare a ionilor de amoniu, datorită poluanților prezenți în apele râurilor mici, provocând la deversare poluarea apei fl. Nistru [1, 7, 11].

Fluviul Nistru constituie un subiect prioritar al activității și internaționale, ținând cont de caracterul lui transfrontalier. Astfel republica este obligată să respecte cerințele Convenției regionale privind protecția și utilizarea cursurilor de apă transfrontaliere și a lacurilor internaționale (Helsinki, 1992) [2], la care a aderat. Prin urmare este necesară prevenirea poluării apelor naturale, inclusiv cu compuși ai azotului, pentru a proteja biota acvatică, a menține nivelul necesar de oxigen în ape și a asigura calitatea apei pentru diferite necesități.

CONCLUZII

- Evaluarea procesului de nitrificare în apele de suprafață este foarte important în apele uzate, deoarece la descompunerea substanțelor organice (condiții aerobe și/sau anaerobe) azotul din acestea se transformă în ioni de amoniu/amoniac foarte toxici pentru biota acvatică. Studiul realizat în diferite luni ale anului 2019 denotă un Indice de nitrificare al apei fl. Nistru cu valori medii în aval de or. Soroca (63%), mari (93-98%) până la deversarea râului Bâc, iar aval de deversare este mic (13-18%).
- În diferite luni ale anului 2015, conform Indicelui de nitrificare a apei fl. Nistru, se constată că, în aval de s. Naslavcea și or. Otaci procesul decurge intens cu valori de până la 98%, iar spre s. Palanca se stagnează până la 72-79%. În apa fl. Nistru, I_{nitrif} după media concentrației ionilor de amoniu, nitriți și nitrați are valori mari atât în amonte, cât și în aval de vărsarea râului Răut (99% și, respectiv, 94%), deci este mai puțin influențat procesul de nitrificare.
- Corelarea I_{nitrif} , % al apei fl. Nistru cu CCO-Cr și CBO_5 demonstrează descreșterea valorii lui concomitent cu creșterea parametrilor CCO-Cr și CBO_5 , fiind evidențiată influența asupra procesului de nitrificare atât a substanțelor chimic cât și biochimic degradabile, datorită poluanților prezenți în apă. Corelarea I_{nitrif} mediu al apei fl. Nistru cu media CCO-Cr din anii 1981-1987 demonstrează un coeficient pozitiv de corelație doar în secțiunea Vadul lui Vodă ($y R^2=0,1387$), în alte secțiuni atestându-se practic lipsa corelării.
- Evaluarea I_{nitrif} al apei fl. Nistru (anii 1981-1987) denotă valori de la 37 la 72%, cea mai mică valoare fiind evidențiată în secțiunea Olănești, luna octombrie – doar 16%.
- Studiul demonstrează necesitatea evaluării separate pe ani și anotimp a proceselor biochimice, deoarece ele sunt influențate de nivelul de poluare la momentul prelevării probelor.

Bibliografie

1. Planul de gestionare a districtului bazinului hidrografic Nistru, aprobat prin Hotărârea Guvernului nr. 814 din 17 octombrie 2017, 111 p. <http://lex.justice.md/index.php?action=view&view=doc&lang=1&id=371992>.
2. Ministerul Afacerilor Externe. Convenție nr. 1992 din 17.03.1992 privind protecția și utilizarea cursurilor de apă transfrontiere și a lacurilor internaționale. Publicat pe 01.01.1999 în Tratatate Internaționale nr. 7, art. nr. 66. În vigoare pentru Republica Moldova din 6.10.1996.
3. Raport. Cadastrul Apelor, 2014, 38 p. <http://www.dbga.md/RaportCadastrulApeilor2014.pdf>.
4. Belingher M.L. Chimerele M.E. Sursele de azot și bazele procesului de nitrificare-denitrificare. Analele Universității “C. Brâncuși” din Târgu Jiu, Seria Inginerie, 2011, nr. 2, p. 196-203.
5. Lavoie M. Bradley R. L. Short-term increases in relative nitrification rates due to trenching in forest floor and mineral soil horizons of different forest types. Plant and Soil. May 2003, Volume 252, Issue 2, p. 367–384. <https://link.springer.com/article/10.1023/A:1024773410874>.
6. Савельев О. В., Чеснокова С. М. Оценка допустимой антропогенной нагрузки малых водотоков по их самоочищающей способности. Проблемы региональной экологии, 2011, № 1, с. 6-12. Raport anual. Starea calității apelor de suprafață conform indicilor hidrochimici pe teritoriul Republicii Moldova în anul 2015. Chișinău, 2016, 339 p.
7. Water quality in the Dniester river — Otaci. Water quality in the Dniester river — Naslavcea. http://dnister.meteo.gov.ua/ua/water_quality.
8. Показники якості води р. Дністер в районі м. Могилів-Подільський за 2017 р. http://dnister.meteo.gov.ua/ua/water_quality.
9. Горбатенький Г. Г., Зеленин А. М., Чорик Ф. П., и др. Экосистема Нижнего Днестра в условиях усиленного антропогенного воздействия. Кишинев, 1990, 260 с.
10. Lozan R., Tăriță A., Sandu M. Starea Geoecologică a apelor de suprafață și subterane în bazinul hidrografic al Marii Negre (în limitele Republicii Moldova). Chișinău, 2015, 326 p.
11. Proiectul aplicativ 48.25.04 (a. 2019): “Starea ecosistemelor naturale reprezentative: argumentarea științifică a regimului lor de protecție și de extindere a arilor naturale protejate”.
12. Cohen J. Statistical Power Analysis for the Behavioral Sciences. Second Ed. 1988, 559 p.
13. Terenuri erodate vor fi împadurite în perioada 2013-2018. 02.08.2013. <http://www.moldsilva.gov.md>.
14. Anuarul IPM – 2018. Protecția mediului în Republica Moldova. Pontos. Chișinău, 2019, 348 p. <http://ies.gov.md/wp-content/uploads/2019/04/04.08-ANUARUL-IPM-2018.pdf>.

15. Resursele naturale și mediul în Republica Moldova. Culegere statistică, Chișinău 2018, 110 p. https://statistica.gov.md/public/files/publicatii_electronice/Mediu/Resurse_naturale_2018.pdf.
16. Hotărârea Guvernului nr. 934 din 15.08.2007 cu privire la instituirea Sistemului informațional automatizat „Registrul de stat al apelor minerale naturale, potabile și băuturilor nealcoolice îmbuteliate”. Monitorul Oficial nr. 131-135 din 24.08.2007, art. nr.: 970. *Modificat: HG57 din 11.02.19, MO59-65/22.02.19 art.119; în vigoare 22.03.19*
17. Directiva Consiliului European 78/659/CEE din 18.07.1978 privind calitatea apelor dulci care trebuie să fie protejate sau ameliorate pentru a se întreține viața piscicolă. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/RO/TXT/?uri=celex:31978L0659>.