

DINAMICA CALITĂȚII APELOR NISTRULUI DE MIJLOC

Viorica GLADCHI, Elena BUNDUCHI, Nelli GOREACEVA, Olga ȘURHÎGHINA

Centrul Științific „Chimie Aplicată și Ecologică”

This paper analyzes the long-term dynamics of dissolved oxygen, mineral forms of nitrogen and phosphorus, organic matter and kinetic parameters of the Moldovan Middle region of Dniester in the period 2005-2010.

În lucrare sunt prezentate rezultatele cercetărilor multianuale (anii 2005-2010) privind calitatea apelor nistrene, obținute în cadrul temei instituționale 06.411.040A. „Studiul legităților de formare a condițiilor redox în apele fluviului Nistru pe porțiunea moldovenească, Naslavcea – Dubăsari, a Nistrului medial”.

Probele de apă au fost prelevate în puncte de captare permanente, de 4-8 ori pe an [1]. Imediat după prelevare erau măsurați parametrii: temperatura, pH-ul, potențialul redox, conductibilitatea, concentrația oxigenului dizolvat. Probele care urmau a fi supuse analizelor pentru determinarea CBO₅ erau conservate, iar cele destinate determinării parametrilor cinetici erau captate în recipiente de 0,5 l și păstrate în frigider portativ.

Pentru măsurările în condiții de câmp au fost utilizate aparate portative: analizorul de câmp pH/mB/ORP WTW echipat cu electrozi pentru măsurarea pH-ului, temperaturii și a potențialului redox, Water Test Hanna și Oxymetru Mars-100. Indicatorul CBO₅ a fost determinat prin metoda analitică tradițională [2]. Concentrația elementelor biogene (NH₄⁺, NO₂⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻) și a substanțelor organice (CCO_{Cr}) a fost stabilită cu ajutorul echipamentului Hach Company. Analiza era precedată de filtrarea probelor prin filtru cu dimensiunile porilor de 0,45 μm [3].

Starea redox, care caracterizează valoarea biologică de habitare pentru hidrobionți, a fost evaluată după indicatorii cinetici de calitate: concentrația peroxidului de hidrogen, a substanțelor reducătoare, a radicalilor hidroxil și capacitatea de inhibiție. Prezența sau lipsa peroxidului de hidrogen, concentrația substanțelor cu proprietăți reducătoare, viteza de formare și consum a agenților redox caracterizează gradul de poluare și starea ecologică a apelor naturale. Starea redox a apelor naturale a fost determinată în baza rezultatelor obținute la „titrarea” cu peroxid de hidrogen (H₂O₂) a probelor de apă naturală (AN) și a apei de control (AC) [4-6].

Capacitatea de inhibiție a mediului acvatic natural față de radicalii OH a fost stabilită prin compararea vitezei de decolorare a colorantului 4-nitrozo-N,N-dimetilanilină (PNDMA) la acțiunea radicalilor OH, rezultați de la fotoliza peroxidului de hidrogen, în lipsa și în prezența adaosurilor de apă naturală [4-6].

Indicatorul rH₂, care caracterizează condițiile redox ale apelor naturale, a fost calculat în baza valorilor obținute la măsurarea potențialului redox Eh (mV) [7]:

$$rH_2 = \frac{Eh}{0,029} + 2pH$$

Spre deosebire de starea redox după peroxidul de hidrogen, indicatorul rH₂ caracterizează procesele cu participarea oxigenului molecular, adică subsistemul în care echilibrul proceselor redox se stabilește lent.

Concentrația oxigenului dizolvat și condițiile redox (rH₂)

În perioada monitorizată gradul de saturație cu oxigen a apelor nistrene a fost egal în medie cu 85-114%. Concentrația oxigenului în p.c. Naslavcea a fost, practic întotdeauna, mai mică decât în celelalte puncte de captare și constituia în medie 85% (Tab.1).

În acest punct de captare, în 8 din cele 24 de măsurări au fost înregistrate situații când gradul de saturație cu oxigen s-a micșorat chiar până la 44-70%. Astfel de cazuri au fost atestate în perioada de vară și toamnă a anilor 2005 - 2008 (Tab.2).

Cea mai nefavorabilă situație privind regimul de oxigen a fost înregistrată în lunile septembrie-decembrie ale anului 2007, când pe toată lungimea monitorizată a fl.Nistru (excepție p.c. Boșerțița) apele aveau un grad de saturație redus. Situații de suprasaturare a apelor cu oxigen au fost atestate în perioada de vară în p.c. Cosăuți și în amonte și aval de barajul Dubăsari.

Analizând dinamica pe anotimpuri a concentrației oxigenului dizolvat, deducem că în lunile de toamnă și de iarnă gradul de saturație cu oxigen a apelor nistrene descrește (Tab.2).

Tabelul 1

Media valorilor gradului de saturație cu oxigen dizolvat și a rH₂-ului apelor nistrene

Punctul de captare	Gradul de saturație GS(O ₂), %	rH ₂
Naslavcea	$\frac{85 \pm 4,4}{44-109,8}$	$\frac{27,6 \pm 0,29}{25,3-31,6}$
Mereșeuca	$\frac{99 \pm 4,9}{52-135}$	$\frac{27,6 \pm 0,35}{24,6-31,8}$
Cosăuți	$\frac{103,6 \pm 5,4}{46,8-180}$	$\frac{28,2 \pm 0,28}{25,2-32,5}$
Boșernișa	$\frac{114 \pm 0,85}{83-190}$	$\frac{28,5 \pm 0,37}{25,7-31,8}$
Dubăsari I*	$\frac{97,6 \pm 5,7}{55-171}$	$\frac{28,1 \pm 0,29}{25,1-30,5}$
Dubăsari II**	$\frac{98,2 \pm 3,5}{57,8-133}$	$\frac{27,6 \pm 0,41}{22,2-31,6}$

* - amonte baraj; ** - aval baraj

Tabelul 2

Dinamica sezonieră a oxigenului dizolvat în apele fluviului Nistru
(media / valori minime-valori maxime)

Locul de prelevare	Saturația apelor cu oxigen dizolvat, media pe sezon, %			
	Iarna	Primăvara	Vara	Toamna
Naslavcea	$\frac{84}{75-94}$	$\frac{106}{93-126}$	$\frac{78,9}{44-107}$	$\frac{75}{54-101}$
Mereșeuca	$\frac{84,6}{76-93,6}$	$\frac{114,5}{81-135}$	$\frac{99,5}{52-127}$	$\frac{88}{68-109}$
Cosăuți	$\frac{86}{76-95,5}$	$\frac{116}{96-140}$	$\frac{105}{46-180}$	$\frac{81}{64-122}$
Boșernișa	$\frac{108}{95-112}$	$\frac{114}{94-125}$	$\frac{122}{83-178}$	$\frac{95}{85-101}$
Dubăsari, amonte baraj	$\frac{87}{84-90}$	$\frac{101}{91-110}$	$\frac{102,6}{55-160}$	$\frac{86}{55,8-128}$
Dubăsari, aval baraj	$\frac{83}{82-90}$	$\frac{104}{84-115}$	$\frac{93,6}{57-123}$	$\frac{105}{87-133}$

Starea redox a apelor nistrene (rH₂) stabilită după potențialul redox (Eh) se caracteriza prin variabilitate tempo-spațială (Tab.1). Pe durata cercetărilor, raportul dintre procesele reducătoare și cele de oxidare se schimbau de la starea neutră (rH₂ ~ 28) spre cea reducătoare (rH₂ < 28) sau oxidantă (rH₂ > 28). Dominanța condițiilor reducătoare a fost înregistrată în toate punctele de captare în vara și în toamna anilor 2006-2007, atunci când s-au atestat concentrații reduse ale oxigenului dizolvat în apă. În medie, pe perioada cercetărilor, indicele rH₂ pe sectorul investigat se apropia de valoarea care caracterizează starea neutră redox a sistemului acvatic, atunci când procesele de oxidare și reducere în apele nistrene erau echilibrate. Nu a fost identificată nici o corelare dintre concentrația O₂ și indicele rH₂.

Biogenii și substanțele organice

Analiza apelor din p.c. Naslavcea a demonstrat că apele nistrene care veneau din Ucraina conțineau constant elemente biogene cu diferită concentrație. Concentrația formelor minerale ale azotului și fosforului au fost diferite atât în timp, cât și pe întreg cursul râului până în aval de barajul Dubăsari. Au fost înregistrate și cazuri când în ape lipsea azotul amoniacal.

Concentrațiile azotului nitrat și amoniacal au fost moderate. Media pe perioada cercetărilor pe puncte de captare constituie 1,65-1,86 mg/dm³ pentru N-NO₃⁻ și 0,03-0,09 mg/dm³ pentru N-NH₄⁺ (Tab.3).

Tabelul 3

Media pe ani și multianuală a concentrației elementelor biogene în apele Nistrului medial

Locul de prelevare	Media	N-NO ₃ ⁻	N-NO ₂ ⁻	N-NH ₄ ⁺	PO ₄ ³⁻
		mg/dm ³			
Naslavcea	2005	1,13	0,010	0,04	0,43
	2006	1,66	0,006	0,00	0,56
	2007	2,18	0,008	0,03	0,35
	2008	1,54	0,010	0,23	0,20
	2009	2,47	0,008	0,04	0,37
	Perioada	1,79	0,008	0,09	0,37
Mereșeuca	2005	1,27	0,011	0,033	0,62
	2006	2,08	0,011	0,000	0,55
	2007	2,27	0,008	0,023	0,25
	2008	1,60	0,007	0,048	0,16
	2009				
	Perioada	1,86	0,009	0,030	0,33
Cosăuți	2005	0,93	0,010	0,037	0,58
	2006	1,76	0,005	0,005	0,91
	2007	1,99	0,008	0,031	0,31
	2008	1,31	0,007	0,033	0,14
	2009	2,20	0,005	0,030	0,44
	Perioada	1,66	0,008	0,03	0,42
Boșernița	2005	0,92	0,010	0,087	0,33
	2006	2,57	0,008	0,007	0,68
	2007	2,06	0,009	0,020	0,47
	2008	1,62	0,006	0,047	0,17
	2009	2,30	0,002	0,050	0,67
	Perioada	1,84	0,008	0,040	0,41
Dubasări, amonte de baraj	2005	0,90	0,011	0,011	0,54
	2006	1,81	0,008	0,000	0,38
	2007	2,06	0,006	0,070	0,47
	2008	1,32	0,011	0,044	0,13
	2009	2,00	0,003	0,100	1,42
	Perioada	1,65	0,009	0,06	0,50
Dubasări, aval de baraj	2005	1,00	0,016	0,28	0,52
	2006	2,35	0,006	0,00	0,53
	2007	1,86	0,009	0,054	0,32
	2008	1,36	0,011	0,100	0,15
	2009	1,80	0,005	0,120	1,50
	Perioada	1,65	0,008	0,060	0,56

Sinteza datelor obținute în rezultatul măsurărilor pe ani aparte și pe perioada anilor 2005 – 2010 a demonstrat un grad înalt de poluare a apelor venite pe teritoriul Moldovei cu nitriți și fosfați. Normele ecologice prevăd că conținutul nitriților în ape nu trebuie să depășească 0,002 mg/dm³ N-NO₂⁻, iar cel al fosfaților – 0,05 mg/dm³. Concentrațiile anuale ale azotului nitric (N-NO₂) în p.c. Naslavcea au variat de la 0,006 până la 0,01 mg/dm³, media pentru această perioadă constituind 0,008 mg/dm³, ceea ce depășește de 35 ori norma ecologică.

Pe cursul râului valorile medii ale azotului nitric pe ani aparte și pe perioada monitorizată nu se deosebeau esențial de valorile atestate în punctul de captare inițial și constituiau 0,008-0,009 mg/dm³.

În p.c. Naslavcea în apele nistrene se conțineau în medie 0,37 mg/dm³ fosfați. Pe sectorul Cosăuți – aval barajul Stației hidroelectrice (SHE) Dubăsari conținutul lor a fost în creștere și a constituit în medie 0,41-0,56 mg/dm³. Așadar, pe întreg segmentul moldovenesc al Nistrului medial a fost atestat constant fenomenul de poluare a apelor cu compuși minerali ai fosforului, conținutul cărora depășea în medie de 7-11 ori normele ecologice. Poluarea cea mai mare cu fosfați a fost înregistrată în anul 2006 în p.c. Cosăuți și în anul 2009 în p.c. amonte și aval de barajul SHE Dubăsari. Concentrațiile medii ale ionilor PO₄³⁻ pentru perioadele nominalizate au fost egale cu 0,91, 1,42 și 1,50 mg/dm³ (Tab.3).

A fost stabilită o dependență directă a conținutului formelor minerale ale azotului și fosforului funcție de anotimp.

Variabilitatea sezonieră a conținutului de ioni NO₃⁻ s-a caracterizat prin concentrații minime iarna și maxime – primăvara. Iarna în apele fluviului se micșora și cantitatea de ioni NO₂⁻. Valorile maxime pentru acești ioni au fost atestate primăvara, cu excepția punctelor de captare amonte și aval de barajul Dubăsari, unde cel mai înalt conținut de nitriți a fost înregistrat vara (Fig.1 a,b).

Dinamica sezonieră a conținutului de azot amoniacal s-a manifestat prin mărirea, în primăvară, a concentrației NH₃ în apele din albia naturală a fluviului, iar pe porțiunea reglată – toamna. Cele mai mici concentrații ale azotului amoniacal au fost înregistrate în perioada de iarna (Fig.1 c).

Cele mai înalte concentrații de ioni fosfat au fost atestate în perioada de vară în p.c. Naslavcea și Mereșeuca, adică la intrarea apelor pe teritoriul Moldovei. În limitele Moldovei conținutul de fosfați se micșora de la Naslavcea spre Dubăsari (Fig.1 d).

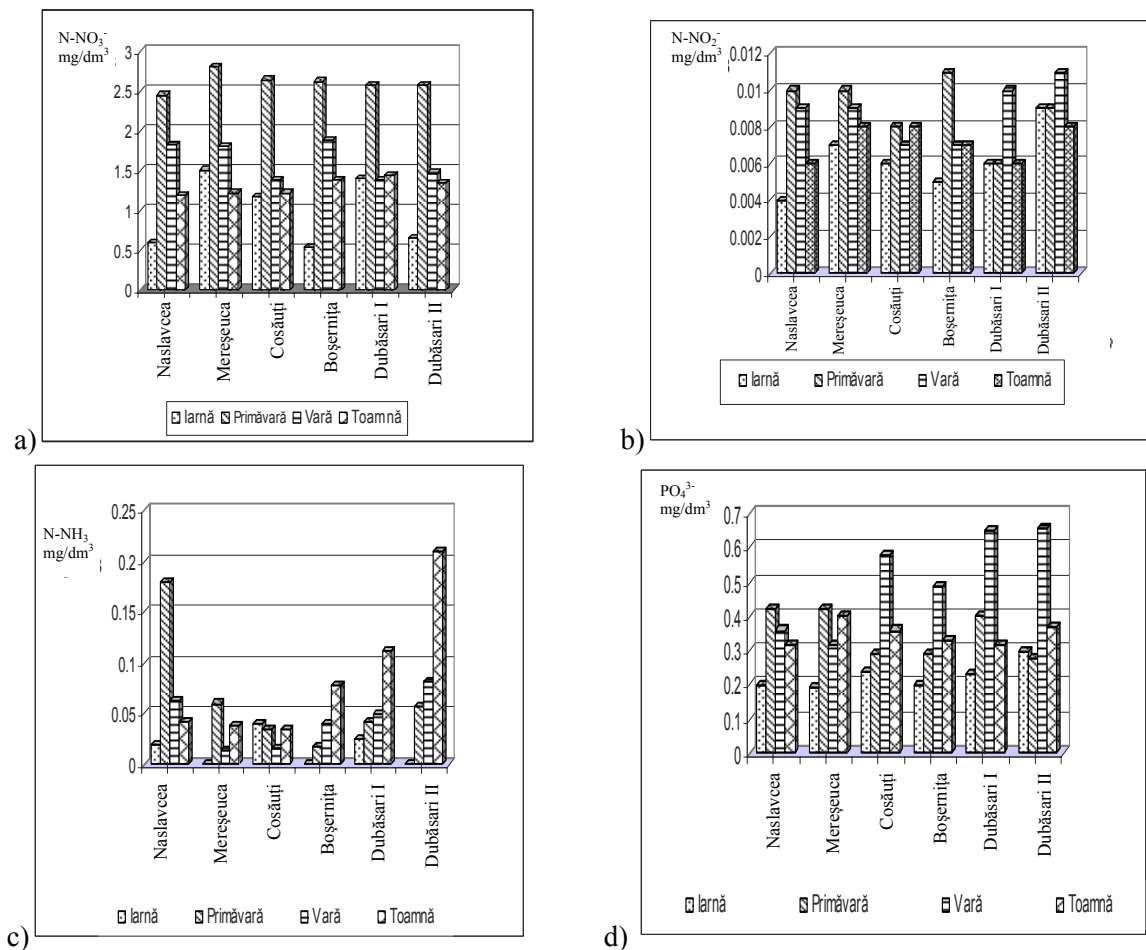


Fig.1. Dinamică sezonieră a ionilor NO₃⁻ (a), a ionilor NO₂⁻ (b), a azotului amoniacal (c) și a ionilor PO₄³⁻ (d).

Substanțele organice (SO)

Valorile oxidabilității bicromatice (CCO_{Cr}) a apelor nistrene în punctul de captare inițial Naslavcea, pe durata investigațiilor, au fost diferite: de la 6,0 până la 25,0 mgO/l, valoarea medie constituind 10,2 mgO/l. Pe cursul râului, de la Naslavcea până în amonte de barajul Dubăsari, valorile CCO_{Cr} creșteau, urmate de o descreștere în aval de baraj (Tab.4). Tendință similară s-a înregistrat pentru toate formele de substanță organică (totală, solubilă, suspendată), al căror conținut a fost calculat, la fel, după indicele CCO_{Cr} . În medie, cantitatea totală a substanțelor organice în apele nistrene a constituit 7,6 - 9,7 mg/l, dintre care 55-61% au revenit formelor solubile.

A fost stabilit că conținutul de substanțe organice în apele nistrene se schimbă funcție de anotimp. Fluctuațiile sezoniere ale concentrațiilor substanțelor organice în fluxul de apă din albia râului de pe sectorul Naslavcea-Cosăuți se deosebesc principial de dinamica caracteristică maselor de apă din bazinul de acumulare. Pe porțiunea ce include albia naturală a râului cantitatea maximă a tuturor formelor de substanțe organice (totale, dizolvate și în suspensie) a fost înregistrată în perioada de iarnă. Diminuarea concentrației de substanțe organice, care s-a produs în perioada de primăvară, a fost urmată de o descreștere și mai mare în anotimpul de vară (Fig.2). Primăvara, concentrația substanțelor organice în apele din bazinul de acumulare este în creștere, vara – se micșorează, iar toamna conținutul lor din nou se mărește.

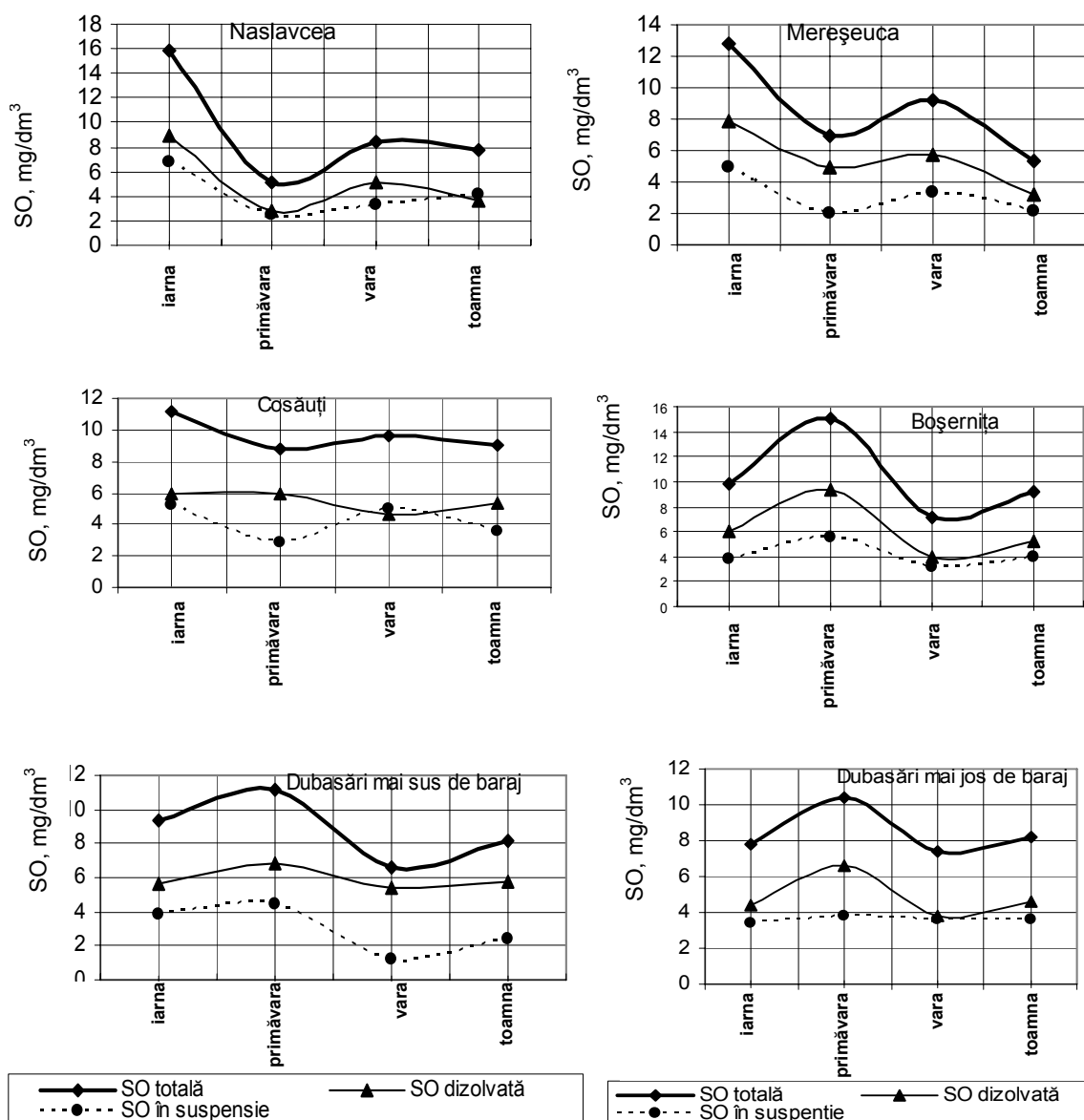


Fig.2. Dinamica sezonieră a conținutului de substanțe organice în apele Nistrului medial.

Pentru apele nistrene de pe sectorul Naslavcea–Dubăsari este caracteristic un conținut înalt de substanțe organice ușor oxidabile chimic și biochimic, conținutul lor fiind măsurat de indicele CBO_5 . Deși amplitudinea de variație a indicelui a fost destul de înaltă – de la 1,0 până la 7,6 mgO_2/l , valorile medii pentru toate punctele de captare pe perioada monitorizată depășeau concentrațiile limită (Tab.4).

Tabelul 4

**Oxidabilitatea permanganatometrică și conținutul de substanțe organice în apele fl. Nistru
(mediile/limitele de variație)**

Locul de prelevare	CCO _{Cr} , mgO/l		Substanțe organice, mg/l			CBO ₅ , mgO ₂ /l	$\frac{CBO_5}{CCO_{Cr}}$
	apă nefiltrată	apă filtrată	În total	dizolvate	în suspensie		
Naslavcea	$10,2 \pm 1,4$ 6-25	$5,7 \pm 0,9$ 1-14	$7,6 \pm 0,55$ 2,2-18,4	$4,2 \pm 0,7$ 1,5-10,5	$3,0 \pm 0,35$ 0,8-8,3	$3,2 \pm 0,2$ 1,2-5,0	$0,31 \pm 0,04$ 0,1-0,64
Mereșeuca	$11,4 \pm 1,7$ 5-31	$6,9 \pm 1,1$ 3-19	$8,5 \pm 0,64$ 3,8-23,2	$5,2 \pm 0,8$ 2,2-14,2	$3,4 \pm 0,39$ 0,5-6,7	$3,8 \pm 0,36$ 0,6-5,8	$0,34 \pm 0,04$ 0,1-0,7
Cosăuți	$12,5 \pm 0,9$ 7-20	$6,9 \pm 0,79$ 3-14	$9,3 \pm 0,37$ 5,2-15	$5,2 \pm 0,60$ 2,2-10,5	$4,1 \pm 0,55$ 0,7-8,2	$3,8 \pm 0,4$ 1,5-7,0	$0,30 \pm 0,06$ 0,1-0,6
Boșernița	$12,9 \pm 1,7$ 5-29	$7,5 \pm 1,14$ 3-17	$9,7 \pm 0,63$ 3,8-21,8	$5,6 \pm 0,9$ 2,2-12,8	$4,1 \pm 0,55$ 1,6-9	$3,9 \pm 0,9$ 1,6-7,0	$0,32 \pm 0,07$ 0,1-0,92
Dubăsari, amonte de baraj	$12,6 \pm 1,93$ 3-30	$7,15 \pm 1,3$ 1-20	$9,4 \pm 0,72$ 2,2-22,5	$5,4 \pm 1,0$ 0,8-12,7	$4,0 \pm 0,46$ 0,8-12	$3,6 \pm 0,43$ 1,2-7,6	$0,38 \pm 0,06$ 0,1-0,95
Dubăsari, aval de baraj	$11 \pm 1,1$ 4-21	$6,0 \pm 0,9$ 1-14	$8,2 \pm 0,4$ 3-15,8	$4,4 \pm 0,7$ 1,5-10,4	$3,7 \pm 0,51$ 0,4-7,6	$3,05 \pm 0,33$ 1,0-5,0	$0,28 \pm 0,05$ 0,05-0,8

Conform acestui indice, apele fl. Nistru care veneau din Ucraina pe teritoriul Moldovei erau poluate. Pe cursul râului spre SHE Dubăsari poluarea apelor cu substanțe degradabile pe cale biochimică a fost în creștere. După raportul CBO_5/CCO_{Cr} , care în medie a fost egal cu 0,28-0,38, putem deduce că în perioada anilor 2005-2009 conținutul substanțelor organice proaspăt formate constituiau în medie 28-37% din conținutul total al substanțelor organice din apele nistrene.

Dinamica indicatorilor cinetici și valoarea biologică a apelor nistrene

Starea redox a apelor, evaluată după indicele cinetic (H_2O_2/DH_2), pe lungimea râului a variat de la oxidantă la reducătoare. La intrarea în limitele Moldovei starea oxidantă a apelor a fost atestată doar în 10 din cele 24 de măsurări. Pentru celelalte 14 măsurări peroxidul de hidrogen lipsea sau concentrația lui depășea limita. Aceasta ne permite să caracterizăm apele ca fiind poluate, a căror stare ecologică este perturbată. Concentrații sporite de H_2O_2 – 163,2 și 227,6 $\mu g/l$, respectiv, au fost înregistrate în iunie 2006 și în iulie 2008 (în timpul inundațiilor); aceste valori caracterizează apele ca fiind toxice pentru hidrobionți. În medie, pe durata investigațiilor concentrațiile H_2O_2 și DH_2 în apele nistrene la intrare în limitele Moldovei (p.c. Naslavcea) constituiau, corespunzător, $24,8 \pm 1,12 \mu g/l$ și $0,064 \pm 0,03 \mu g/l$ (Tab.5). În aval de acest punct, pe întreg cursul râului se menținea tendința de formare a stării redox instabile cu dominanța proceselor reducătoare asupra celor de oxidare.

Tabelul 5

Valorile medii ale indicilor cinetici ai valorii biologice a apelor nistrene

Locul	H_2O_2 , $\mu g/l$	DH_2 , $\mu g/l$	$\Sigma k_i[S_i]$, $10^{-5} s^{-1}$	$[OH]$ bio, 10^{-17} , M	$[OH]$ h λ , 10^{-14} , M
Naslavcea	$24,8 \pm 1,12$	$0,064 \pm 0,03$	$5,54 \pm 2,58$	$8,6 \pm 3,6$	$3,35 \pm 0,92$
Mereșeuca	$17,4 \pm 10,3$	$0,22 \pm 0,08$	$8,22 \pm 4,9$	$9,98 \pm 6,18$	$0,77 \pm 0,2$
Cosăuți	$17,8 \pm 6,0$	0 ± 0	$4,4 \pm 1,5$	$7,2 \pm 3,17$	$3,6 \pm 0,94$
Boșernița	$5,6 \pm 2,8$	$0,28 \pm 0,2$	$5,2 \pm 2,2$	$10,4 \pm 4,4$	$2,4 \pm 0,69$
Dubăsari amonte	$74,1 \pm 45,5$	$0,7 \pm 0,42$	$6,9 \pm 3,9$	$4,4 \pm 0,62$	$3,2 \pm 1,08$
Dubăsari aval	$28,7 \pm 16,0$	$0,82 \pm 0,52$	$3,0 \pm 0,32$	$4,3 \pm 0,42$	$5,2 \pm 1,67$

Rezultatele cercetărilor demonstrează că dinamica pe ani aparține a indicilor cinetici este destul de pronunțată, fiind funcție atât de anotimp, cât și de punctul de captare.

Analizele efectuate în perioada septembrie-noiembrie 2005 denotă că practic pe întreg segmentul monitorizat, cu unele excepții, apele se aflau în stare oxidantă (Tab.6).

În luna septembrie, în proba de apă prelevată de lângă s. Naslavcea nu se atesta prezența H_2O_2 , concentrația reducătorilor fiind de ordinul $3,7 \mu\text{g/l}$. Starea reducătoare a apelor înregistrată în aval de barajul de la Naslavcea a fost consecința dezechilibrului produs în bazinul de acumulare din amonte de baraj, urmată de pătrunderea cantităților sporite de substanțe reducătoare de natură peroxidazică în apele nistrene. Impactul negativ al dezechilibrului s-a atenuat de-a lungul segmentului analizat, deoarece, începând cu secțiunea de captare s. Mereșeuca, în probele de apă se înregistra prezența H_2O_2 în concentrații de $40,5 - 288,3 \mu\text{g/l}$.

În lunile octombrie-noiembrie 2005 analiza probelor prelevate de lângă localitatea Boșernița și în aval de barajul de la Dubăsari (în octombrie) indicau la crearea unei stări instabile care se caracteriza prin lipsa în probe atât a peroxidului de hidrogen, cât și a substanțelor reducătoare de natură peroxidazică. În celelalte puncte de captare concentrația H_2O_2 s-a redus de la 2,7 până la 4,6 ori.

Tabelul 6

Conținutul de H_2O_2 ($\mu\text{g/l}$) și reducători ($\mu\text{g/l}$) în apele fluviului Nistru în perioada septembrie 2005 – august 2006 (H_2O_2 / conținutul reducătorilor)

	14.09.05	21.10.05	24.11.05	28.03.06	29.05.06	28.06.06	24.08.06
Naslavcea	0,0 3,7	42,0 0,0	10,9 0,0	0,0 0,0	10,0 0,0	163 0,0	17,0 0,0
Mereșeuca	40,5 0,0	35,7 0,0	11,0 0,0	0,0 0,0	0,0 10,2	184,9 0,0	16,7 0,0
Cosăuți	60,2 0,0	64,6 0,0	23,8 0,0	0,0 0,0	17,0 0,0	42,8 0,0	16,7 0,0
Boșernița	49,0 0,0	0,0 0,0	0,0 0,0	0,0 0,0	- -	0,0 19,4	16,3 0,0
Dubăsari, amonte	323,7 0,0	51,7 0,0	11,2 0,0	0,0 30,6	17,0 0,0	0,0 15,6	16,7 0,0
Dubăsari, aval	288,3 0,0	0,0 0,0	4,2 14,3	0,0 31,3	13,6 0,0	0,0 21,8	16,3 0,0

Valorile capacității de inhibiție a apelor Nistrului înregistrate în luna octombrie demonstau o derulare satisfăcătoare a proceselor de autopurificare chimică. Astfel, capacitatea de inhibiție avea valorile cuprinse în domeniul de valori $(2,95 - 8,02) \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$, iar în secțiunile de prelevare Cosăuți și aval de barajul Dubăsari valorile au fost mai mari, constituind $1,31 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ și $2,31 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$, respectiv. În luna noiembrie, pentru aceleași puncte de captare (s. Naslavcea, s. Cosăuți și aval barajul Dubăsari) s-a atestat din nou o situație nefavorabilă privind desfășurarea proceselor de autopurificare chimică prin oxidarea cu radicali liberi. Valorile capacității de inhibiție au fost de ordinul 10^6 s^{-1} și au constituit $1,30 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$, $1,24 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ și $1,40 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$, respectiv. Pentru restul punctelor de captare valorile obținute pentru capacitatea de inhibiție (10^5 s^{-1}) caracterizau apele ca fiind în stare normală.

Rezultatele analizelor probelor de apă din luna martie 2006 demonstau că în această perioadă de timp starea apelor era nesatisfăcătoare. Lipsa H_2O_2 pe segmentul s. Naslavcea – s. Boșernița și prezența substanțelor reducătoare în concentrații de cca $31 \mu\text{g/l}$ în probele prelevate în amonte și aval de barajul Dubăsari indicau că starea redox a apelor fl. Nistru a fost de la instabilă până la cavsireducătoare. Capacitatea de inhibiție (10^{-6} s^{-1}) la fel indica la deprecierea calității apelor fl. Nistru (Tab.7).

Tabelul 7

Valorile capacității de inhibiție a apelor fl. Nistru ($\Sigma k_i[S_i]$, s^{-1}) și concentrația staționară a radicalilor OH, M ($[(\Sigma k_i[S_i])/[OH]]$) în perioada mai – august 2006

Luna, anul	Naslavcea	Mereșeuca	Cosăuți	Boșernița	Dubăsari, amonte baraj	Dubăsari, aval baraj
05.2006	$5,80 \cdot 10^5$ $1,72 \cdot 10^{-17}$	$7,60 \cdot 10^5$ $1,30 \cdot 10^{-17}$	$8,10 \cdot 10^5$ $1,23 \cdot 10^{-17}$	-	$3,0 \cdot 10^5$ $1,75 \cdot 10^{-17}$	$5,70 \cdot 10^5$ $3,4 \cdot 10^{-17}$
06.2006	$5,40 \cdot 10^4$ $7,60 \cdot 10^{-16}$	$6,70 \cdot 10^4$ $8,40 \cdot 10^{-16}$	$3,20 \cdot 10^4$ $6,70 \cdot 10^{-16}$	$5,60 \cdot 10^5$ $9,70 \cdot 10^{-17}$	$5,30 \cdot 10^5$ $8,30 \cdot 10^{-17}$	$4,20 \cdot 10^5$ $7,20 \cdot 10^{-17}$
08.2006	$1,85 \cdot 10^5$ $5,50 \cdot 10^{-17}$	$1,90 \cdot 10^5$ $5,20 \cdot 10^{-17}$	$1,50 \cdot 10^5$ $6,70 \cdot 10^{-17}$	$2,30 \cdot 10^5$ $4,40 \cdot 10^{-17}$	$1,90 \cdot 10^5$ $5,30 \cdot 10^{-17}$	$1,90 \cdot 10^5$ $5,30 \cdot 10^{-17}$

Deși în luna mai, cu excepția p. Mereșeuca, pe segmentul monitorizat s-a depistat peroxidul de hidrogen, totuși conținutul acestuia ($3,4 \mu\text{g/l}$) era insuficient pentru decurgerea efectivă a proceselor de autopurificare. Capacitatea de inhibiție ($\Sigma k_i[S_i]$) avea valorile mai mari de $5 \cdot 10^5 s^{-1}$, ceea ce la fel demonstra că viteza proceselor de autopurificare chimică era redusă.

Analizele efectuate în luna iunie atestau o stare satisfăcătoare a apelor pe segmentul s. Naslavcea – s. Cosăuți, deoarece concentrația peroxidului de hidrogen era de ordinul $34 \mu\text{g/l}$. În același timp, începând cu s. Boșernița și până aval de barajul Dubăsari, starea redox a apelor fl. Nistru era de acum cvasireducătoare, stare confirmată de prezența substanțelor reducătoare în concentrații de la $15,6 \mu\text{g/l}$ până la $21,8 \mu\text{g/l}$.

Valorile capacității de inhibiție, la fel ca și cele ale stării redox, demonstrează o bună desfășurare a proceselor de autopurificare pe sectorul s. Naslavcea – s. Cosăuți ($10^{-4} s^{-1}$) și o viteză redusă a acestor procese pe porțiunea s. Boșernița – barajul Dubăsari ($\approx 5 \cdot 10^5 s^{-1}$).

În luna august a anului 2006 prezența H_2O_2 a fost atestată pe întreg segmentul cercetat, dar în cantități de doar $16-17 \mu\text{g/l}$. Pentru toate secțiunile de prelevare, cu excepția punctului Boșernița, unde $\Sigma k_i[S_i] = 2,3 \cdot 10^5 s^{-1}$, valorile capacității de inhibiție erau sub $2 \cdot 10^5 s^{-1}$ ($1,5 \cdot 10^5 - 1,9 \cdot 10^5 s^{-1}$).

Concluzii

Problemele ecologice ale Nistrului medial în limitele Moldovei sunt de natură transfrontalieră. Calitatea apelor nistrene care vin de la nodul hidrotehnic Dnestrovsc este joasă. În Naslavcea conținutul de oxigen dizolvat a fost, practic constant, mai mic decât în celelalte puncte de captare. În cca 30% de cazuri au fost atestate situații cu deficit de oxigen dizolvat. Perioada septembrie-decembrie a anului 2007 este perioada cu cel mai nefavorabil regim, pe toată lungimea Nistrului, cu excepția p.c. Boșernița, când s-a atestat diminuarea saturației cu oxigen a apelor fluviului.

S-a stabilit că apele nistrene care pătrund pe teritoriul Moldovei au un grad înalt de poluare cu nitriți și fosfați. Concentrația lor în punctul de captare Naslavcea depășește de 5-7 ori normele ecologice pentru apele naturale. Pe partea moldovenească, de la Cosăuți până la Dubăsari, poluarea apelor nistrene cu fosfați a fost în continuă creștere.

Apele nistrene aduc cu sine pe teritoriul Moldovei și substanțe organice poluante. După valorile medii ale indicilor CBO_5 ($3,2 \text{ mgO}_2/\text{l}$) și CCO_{Cr} ($10,2 \text{ mgO}/\text{l}$), din punct de vedere ecologic și sanitaro-igienic, apele din p.c. Naslavcea fac parte din categoria apelor moderat poluate și poluate. Mai jos de Naslavcea valorile medii multianuale ale acestor indicatori cresc, dar nu depășesc valorile pentru categoriile de ape moderat poluate și poluate.

Starea redox a apelor, stabilită după parametrul cinetic ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{DH}_2$), pe toată lungimea râului a variat de la instabilă la cvasireducătoare.

Pe cursul râului se păstrează tendința de formare a stării redox instabile cu dominanța proceselor reducătoare asupra celor oxidante. După indicatorii cinetici, apele nistrene de pe segmentul monitorizat se

caracterizau ca moderat poluate și poluate, cu echilibrul ecologic perturbat. În dinamica indicilor a fost identificată variabilitatea sezonieră și influența reglării fluxului de apă.

La intrarea în limitele Republicii Moldova starea redox normală a fost înregistrată doar în 10 din totalul de 24 măsurări. Pentru restul măsurărilor peroxidul de hidrogen lipsea sau concentrația lui depășea norma, caracterizând apele ca fiind poluate, cu echilibrul ecologic perturbat. Cele mai înalte concentrații ale H_2O_2 au fost înregistrate în Naslavcea în luna iunie 2006 ($163,2 \mu\text{g}/\text{dm}^3$) și în iulie 2008 ($227,6 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, în timpul inundațiilor masive), ceea ce a condus la crearea unei toxicități reversibile a mediului acvatic.

Valorile indicatorului cinetic – starea redox – au scos în evidență faptul că apele Nistrului de pe porțiunea Naslavcea-Dubăsari sunt poluate cu substanțe reducătoare care diminuează conținutul peroxidului de hidrogen în bazinul acvatic, ceea ce creează condiții pentru formarea stării cvasireducătoare a ecosistemelor acvatice. Valorile concentrațiilor de H_2O_2 înregistrate au fost preponderent $< 100 \mu\text{g}/\text{l}$, cantități insuficiente pentru desfășurarea efectivă a proceselor de autopurificare a apelor naturale și stabilirea valorii biologice de habitare adecvate pentru comunitatea biotică a apelor naturale. Au fost atestate situații cu lipsa H_2O_2 , când în probele de apă erau identificate substanțe cu proprietăți reducătoare pronunțate care se „titrau” cu H_2O_2 .

După indicatorul cinetic capacitatea de inhibiție ($\Sigma K_p S_i$), care caracterizează intensitatea proceselor de autopurificare cu radicali OH, apele fluviului se plasează în categoria apelor moderat poluate și poluate. În ape au fost permanent prezenți reducători care întrerup lanțul autopurificării radicalice, astfel diminuând capacitatea de autopurificare a apelor.

Lucrarea a fost efectuată luându-se în considerație cele mai noi rezultate din domeniul chimiei apelor naturale, utilizând metode noi de analiză a calității resurselor de apă: evaluarea după indicatorii cinetici a compoziției chimice adecvate valorii biologice de habitare pentru hidrobionți, determinarea capacității de tamponare, a formelor de migrare a metalelor; utilizarea echipamentului Hach Company etc.

Rezultatele obținute și metodele de cercetare aprobate în cadrul temei pot fi aplicate în practică la:

- elaborarea strategiei privind managementul integral al resurselor biologice ale fluviului Nistru;
- evaluarea impactului transfrontalier asupra calității apelor nistrene;
- dezvoltarea soluțiilor metodologice pentru evaluarea valorii biologice a apelor naturale în general și a fluviului Nistru în particular.

Referințe:

1. Bunduchi E., Duca Gh., Gladchi V., Goreaceva N., Mardari I. Assessment of kinetic parameters in the water of the Nistru course in the section Naslavce-Dubasari // Chemistry journal of Moldova. 2006, vol.1, no1, p.68-73.
2. Руководство по химическому анализу вод суши. – Ленинград: Гидрометеиздат, 1977.
3. Advanced Water Quality Laboratory Procedures Manual // Hach Company, USA, Rev.1, 1997.
4. Методика определения кинетических показателей качества поверхностных вод. Руководящий документ. РД 52.18.24.83-89. - Москва: Гидрометеиздат, 1990.
5. Дука Г.Г., Скурлатов Ю.И. Гидромониторинг в поливном земледелии. - В кн.: Комплексный глобальный мониторинг состояния биосферы. - Ташкент: Гидрометеиздат, 1986, т.3, с.217-220.
6. Bunduchi E. Transformările redox catalitice ale hidrochinonei și acidului glioxalic în mediul acvatic: Autoreferatul tezei de doctor în chimie. - Chișinău: CEP USM, 2010.
7. Возная Н.Ф. Химия воды и микробиология. - Москва: Высшая школа, 1979, с.108-119.

Notă: Lucrarea a fost elaborată în cadrul Proiectului instituțional 11.817.08.46A finanțat de către CSSDT al AȘM.

Prezentat la 30.03.2011