

# **STUDIUL PROCESELOR DE EMISIE A METALELOR GRELE ÎN APE CURGĂTOARE UTILIZÂND TEHNICI DE MODELARE MATEMATICĂ**

Teză destinată obținerii  
titlului științific de doctor inginer  
la  
Universitatea "Politehnica" din Timișoara  
în domeniul INGINERIE CHIMICĂ  
de către

**Ing. Marilena Faier Crivineanu**

Conducător științific: prof.univ.dr.ing.Delia Maria Perju  
Referenți științifici: prof.univ.dr.ing.Gheorghita Jinescu  
prof.univ.dr.ing. Adrian Chiriac  
prof.univ.dr.ing. Petru Negrea

Ziua susținerii tezei: 27 noiembrie 2012

Seriile Teze de doctorat ale UPT sunt:

- |   |  |
|---|--|
| 1. Automatică                               | 8. Inginerie Industrială                   |
| 2. Chimie                                   | 9. Inginerie Mecanică                      |
| 3. Energetică                               | 10. Știința Calculatoarelor                |
| 4. Ingineria Chimică                        | 11. Știința și Ingineria Materialelor      |
| 5. Inginerie Civilă                         | 12. Ingineria sistemelor                   |
| 6. Inginerie Electrică                      | 13. Inginerie energetică                   |
| 7. Inginerie Electronică și Telecomunicații | 14. Calculatoare și tehnologia informației |

Universitatea „Politehnica” din Timișoara a inițiat seriile de mai sus în scopul diseminării expertizei, cunoștințelor și rezultatelor cercetărilor întreprinse în cadrul școlii doctorale a universității. Seriile conțin, potrivit H.B.Ex.S Nr. 14 / 14.07.2006, tezele de doctorat susținute în universitate începând cu 1 octombrie 2006.

Copyright © Editura Politehnica – Timișoara, 2012

Această publicație este supusă prevederilor legii dreptului de autor. Multiplicarea acestei publicații, în mod integral sau în parte, traducerea, tipărirea, reutilizarea ilustrațiilor, expunerea, radiodifuzarea, reproducerea pe microfilme sau în orice altă formă este permisă numai cu respectarea prevederilor Legii române a dreptului de autor în vigoare și permisiunea pentru utilizare obținută în scris din partea Universității „Politehnica” din Timișoara. Toate încălcările acestor drepturi vor fi penalizate potrivit Legii române a drepturilor de autor.

România, 300159 Timișoara, Bd. Republicii 9,  
tel. 0256 403823, fax. 0256 403221  
e-mail: editura@edipol.upt.ro

## Cuvânt înainte

Teza de doctorat a fost elaborată pe parcursul activității mele ca doctorand în cadrul Universității „Politehnica” Timișoara, Facultatea de Chimie Industrială și Ingineria Mediului, sub conducerea științifică a prof.univ.dr.ing. Delia Maria PERJU.

Lucrarea de față se adresează tuturor celor interesați în cunoașterea problematicei actuale legate de poluarea cu metale grele a apele curgătoare de suprafață, în general, dar și a fluviului Dunărea, în particular, prin cercetările efectuate în sectorul fluvial Baziaș - Pristol.

Prima parte a lucrării cuprinde stadiul actual al cunoașterii în domeniu referitor la subiectul ales, iar în partea a doua, prin cercetările experimentale efectuate, s-a pus în evidență nivelul actual al concentrațiilor de metale grele în apa și sedimentele fluviului Dunărea dar și tendința de evoluție în timp a acestor concentrații, utilizând avantajele incontestabile ale tehnicilor de modelare matematică.

Baza de date necesară cercetării experimentale cuprinde valori ale concentrațiilor de metale grele din apa și sedimentele fluviului Dunărea, dar și ale parametrilor fizico-chimici ai apelor Dunării, monitorizați pe sectorul fluvial Baziaș-Drobeta Turnu Severin-Gruia- Pristol, în perioada 2008 - 2011 inclusiv.

Pentru finalizarea cu succes a prezentei teze de doctorat doresc să mulțumesc în primul rând doamnei prof.univ.dr.ing.Delia Maria PERJU pentru că a acceptat să-mi fie conducător științific, având încredere în ideile mele, cât și pentru profesionalismul cu care a abordat subiectul ales de mine.

Îmi exprim deplina considerație față de membrii comisiei de doctorat: doamnei prof.univ.Em.dr.ing.Gheorghiza JINESCU de la Universitatea Politehnica București, domnului prof.univ.dr.ing Nicolae VASZILCSIN de la Universitatea Politehnica Timișoara, domnului prof.univ.dr.ing. Adrian CHIRIAC de la Universitatea de Vest Timișoara, domnului prof.univ.dr.ing. Petru NEGREA de la Universitatea Politehnica Timișoara.

Doresc să mulțumesc colegilor din cadrul Facultății de Chimie și Ingineria Mediului Timișoara, dar mai ales doamnei ș.l.dr.ing.Gabriela Alina DUMITREL pentru ajutorul acordat cu competența și doamnei ș.l.dr.ing.Adina NEGREA. De asemenea mulțumesc doamnei dr.ing.Dana SILAGHI PERJU pentru colaborarea avută.

Deosebite mulțumiri vreau să aduc domnului prof.dr.ing.Alexandru NICHICI pentru profesionalismul, sfaturile obiective și pertinente de care am avut parte încă din primul an al studiilor doctorale, precum și pentru fructuoasa colaborare avută la publicarea în 2010 a noii ediții a cărții *Lucrări Științifice*.

De asemenea vreau să mulțumesc domnului ing.Mircea GOLOSIE de la Universitatea Politehnica Timișoara, fără ale cărui recomandări și încurajări poate nu aș fi reușit să urmez cursurile școlii doctorale din Timișoara.

Mulțumiri vreau să aduc și colegilor mei de servicii din cadrul Agenției pentru Protecția Mediului Mehedinți, Caras-Severin și Gorj, precum și tuturor prietenilor și colaboratorilor mei care m-au ajutat cu consecvență.

Nu în ultimul rând doresc să mulțumesc din suflet familiei mele: soțului meu, fetelor mele, mamei și tatălui meu pentru toată susținerea morală și financiară acordată pe perioada celor trei ani de studiu. Slavă Domnului pentru toate !

Ing.Marilena FAIER CRIVINEANU

Timișoara, noiembrie 2012

Fiicelor mele Eleonora si Andreea!

CRIVINEANU FAIER Marilena

**Studiul proceselor de emisie a metalelor grele în ape curgătoare utilizând tehnici de modelare matematică.**

Teze de doctorat ale UPT, Seria 4, Nr. 61, Editura Politehnica, 2012, 207 pagini, 103 figuri, 51 tabele.

ISSN: 1842-8223

ISBN: 978-606-554-547-2

Cuvinte cheie: metale grele, ape curgătoare de suprafață, fluviul Dunărea, modelare matematică

Rezumat:

Problematika poluării cu metale grele a apelor curgătoare de suprafață este un subiect de mare interes, dat fiind faptul că acești poluanți conservativi nu se pot descompune sau distruge, ci se acumulează, afectând viața și dezvoltarea organismelor terestre și acvatice.

Cercetările și studiile efectuate în cadrul acestei teze au urmărit în principal : inventarierea cauzelor care determină prezența metalelor grele în apele curgătoare de suprafață, evaluarea stării chimice a apelor Dunării pe sectorul fluvial Baziaș- Pristol, elaborarea unor relații concludente de dependență între variația concentrației de metale grele și parametri fizico-chimici ai apei, și deducerea unor modele matematice de predicție a concentrațiilor de metale grele în apă, în vederea aprecierii tendinței de evoluție a acestor poluanți în sectorul fluvial studiat.

Prelucrarea volumului mare de date experimentale deținute s-a efectuat cu ajutorul programelor de calcul specifice, în vederea determinării celor 52 de modele matematice necesare descrierii dependențelor mai sus menționate.

Experimentele realizate de-a lungul fluviului Dunărea aduc lumii științifice informații importante privind nivelul actual al concentrațiilor de metale grele din sedimente, evidențiind și impactul activităților economice asupra apelor de suprafață.

Utilizarea tehnicilor de modelare matematică în activitatea de prelucrare a datelor de monitorizare și predicție a calității apelor se subscrie recomandărilor europene a Directivei Cadru a Apei.

Teza de doctorat are un caracter interdisciplinar, fiind bazată pe coroborarea mai multor domenii ale științei .

## CUPRINS

<b>INTRODUCERE – importanța, actualitatea și semnificația subiectului ales</b>	10
<b>OBIECTIVELE GENERALE ALE LUCRĂRII :</b>	14
<b>Partea I : Stadiul actual al cunoașterii în domeniu</b>	15
<b>1.1. Poluarea apelor curgătoare de suprafață. Generalități</b>	15
1.1.1 Introducere. Poluarea apelor	15
1.1.2. Metale grele	16
1.1.2.1 Proprietăți fizico-chimice generale	16
1.1.2.2 Interacțiunea metale-sedimente-suspensii-apă	17
1.1.2.3 Acumularea metalelor grele în plante și pești	18
1.1.2.4. Limitarea concentrațiilor de metale grele din apă de suprafață, în scopul protejării sănătății umane	19
1.1.2.5 Posibilități de eliminare a metalelor grele din apele contaminate	19
1.1.3. Reziduuri de la întreprinderi chimice și exploatarea miniere	20
1.1.4. Ape uzate din agricultură	22
<b>1.2. Standardele europene și cele românești referitoare la metodele de analiză a parametrilor fizico-chimici ai apelor curgătoare de suprafață și corespondența dintre aceste standarde</b>	22
1.2.1. Introducere	22
1.2.2. Metode de analiză standardizate	23
1.2.3. Reglementări legislative românești și europene privind calitatea cursurilor de apă de suprafață (inclusiv fluviul Dunărea)	24
<b>1.3. Indicatori de calitate pentru apele curgătoare de suprafață</b>	26
1.3.1. Introducere	26
1.3.2. Indicatori de calitate ai apelor curgătoare	27
1.3.3. Metode de măsurare a indicatorilor de calitate	28
<b>1.4. Considerații generale referitoare la fluviul Dunărea</b>	30
1.4.1 Caracteristici geografice și morfologice	30
1.4.2. Clima în bazinul hidrografic	31
1.4.3. Rețeaua hidrografică a fluviului Dunărea	32
1.4.4. Activitățile antropice cu impact asupra fluviului Dunărea	33
1.4.4.1. Așezările umane	33
1.4.4.2. Industria – poluări accidentale pe Dunăre	33
1.4.4.3. Agricultură	34
1.4.4.4. Navigația	34
1.4.5. Convenții și Organisme internaționale pentru protecția fluviului Dunărea	35
<b>1.5. Caracterizarea și proprietățile fizico-chimice ale apei din fluviul Dunărea</b>	36
1.5.1. Proprietăți fizico-chimice generale ale apelor din bazinul hidrografic al Dunării	36
1.5.1.1. Temperatura - variația multianuală de-a lungul fluviului	36
1.5.1.2. pH-ul- variația multianuală de-a lungul fluviului	36
1.5.1.3. Oxigenul dizolvat- variația multianuală de-a lungul fluviului	38
1.5.1.4. Alcalinitatea- variația multianuală de-a lungul fluviului	39

## 6 Cuprins

1.5.1.5. Conductivitatea- variația multianuală de-a lungul fluviului .....	40
1.5.1.6. Nutrienții – variația multianuală în bazinul Dunării .....	41
1.5.2. Proprietăți fizico-chimice ale apelor bazinului hidrografic al Dunării. Poluanți specifici .....	43
1.5.2.1. Variația multianuală a concentrației de mercur în bazinul Dunării .....	43
1.5.2.2. Variația multianuală a concentrațiilor de cadmiu în bazinul Dunării .....	44
1.5.2.3. Variația multianuală a concentrațiilor de Nichel în bazinul Dunării .....	45
1.5.2.4. Variația multianuală a concentrațiilor de Plumb în bazinul Dunării .....	46
1.5.2.5. Variația multianuală a metalelor Zinc, Cupru, Crom și Arsen .....	47
1.5.2.6. Variația multianuală a concentrațiilor de Fier din bazinul Dunării .....	49
<b>1.6 Studii asupra fenomenului de poluare a apelor Dunării cu surse generatoare de metale grele existente în zonele limitrofe de la intrarea pe teritoriul României .....</b>	<b>50</b>
1.6.1. Identificarea surselor de poluare a apelor Dunării pe sectorul Baziaș Salcia.....	50
1.6.2. Efectul amplasării hidrocentralelor PF I și PF II asupra fenomenului de sedimentare și acumulare a metalelor grele .....	55
1.6.3. Indicatorii fizico-chimici ai apelor din zona Porțile de Fier.....	57
1.6.4. Monitorizarea calității apelor Dunării pe sectorul studiat .....	57
<b>1.7. Generalități asupra tehnicilor de modelare și simulare numerică. Elemente de teoria erorilor .....</b>	<b>59</b>
1.7.1. Introducere.....	59
1.7.2. Modelarea matematică. Clasificarea modelelor .....	60
1.7.2.1. Etapele analizei de regresie din cadrul modelării experimentale .....	65
1.7.3. Simularea și optimizarea sistemelor.....	70
1.7.4. Modele de calitate a apelor curgătoare .....	72
1.7.5. Elemente de teoria erorilor .....	75

## PARTEA a II a. Cercetări experimentale

2.1 <b>Direcțiile de cercetare abordate .....</b>	<b>79</b>
2.1.1. Tehnica de abordare a studiilor efectuate .....	79
2.2. <b>Metode experimentale utilizate materiale echipamente și aparatura .....</b>	<b>80</b>
2.2.1. Analiza parametrilor fizico-chimici ai apelor studiate.....	80
2.2.1.1. Măsurarea pH-ului și a temperaturii apei .....	80
2.2.1.2. Măsurarea durtății apei.....	81
2.2.2. Determinarea conținutului de metale grele din probele de analizat .....	82
2.2.2.1. Spectrometria de absorbție atomică (AAS) .....	82
2.2.2.2. Florescența de raze X .....	83
2.2.2.3. Spectrometria de masă cu plasmă cuplată inductiv (ICPMS) .....	85
2.3. <b>Prezentarea studiilor efectuate .....</b>	<b>86</b>
2.3.1. <b>Cazul 1. Evaluarea concentrațiilor de metale grele din apele Dunării, pe sectorul fluvial Baziaș-Gruia-Pristol și compararea cu valorile standard prevăzute în legislația românească .....</b>	<b>88</b>
2.3.1.1. Introducere.....	88
2.3.1.2. Descrierea lucrărilor efectuate .....	88
2.3.1.3. Rezultate experimentale .....	89
2.3.1.4. Prelucrarea datelor experimentale .....	91
2.3.1.5. Comentarii și concluzii .....	95

<b>2.3.2. Cazul 2. Studiul dependenței concentrației metalelor grele funcție de parametrii fizico-chimici ai apei : temperatura, debit, duritate</b>	96
2.3.2.1 Introducere	96
2.3.2.2 Dependența concentrației metalelor grele funcție de debitul și temperatura apei	96
2.3.2.2.1 Descrierea dependenței folosind corelația multiplă neliniară de gradul 2	96
2.3.2.2.2. Modele matematice obținute . Calculul indicatorilor de adecvanță	98
2.3.2.2.3 Prelucrarea grafică a datelor experimentale	99
2.3.2.2.4. Comentarii și concluzii	103
2.3.2.3 Dependența concentrației metalelor grele funcție de duritatea și temperatura Apei	103
2.3.2.3.1 Modele matematice obținute. Calculul indicatorilor de adecvanță....	104
2.3.2.3.2 Prelucrări grafice ale datelor experimentale	105
2.3.2.3.3 Comentarii și concluzii	108
2.3.2.4 Dependența concentrației metalelor grele funcție de debitul și pH-ul apei	109
2.3.2.4.1 Modele matematice obținute. Calculul indicatorilor de adecvanță ....	109
2.3.2.4.2 Prelucrări grafice ale datelor experimentale	109
2.3.2.4.3 Comentarii și concluzii	113
2.3.2.5. Dependența concentrației metalelor grele funcție de locație și temperatura apei	113
2.3.2.5.1 Modele matematice obținute. Calculul indicatorilor de adecvanță	113
2.3.2.5.2 Prelucrări grafice ale datelor experimentale	114
2.3.2.5.3 Comentarii și concluzii	118
<b>2.3.3. Cazul 3. Deducerea unei ecuații de bilanț masic pentru emisia și distribuția metalelor grele în apa de suprafață, particularizată pentru Arsen</b>	119
2.3.3.1. Introducere	119
2.3.3.2. Descrierea lucrărilor efectuate	119
2.3.3.3 Date experimentale obținute	120
2.3.3.4 Rezultate și discuții	120
2.3.3.4.1. Schema bloc a sistemului în care are loc distribuția metalelor grele	120
2.3.3.4.2. Ecuația de bilanț de materiale pentru distribuția concentrațiilor de metale grele în apa de suprafață	123
2.3.3.4.3. Identificarea surselor generatoare de Arsen prin utilizarea diagramei cauze efect.	124
2.3.3.4.4. Particularizarea ecuației de bilanț și verificarea ei cu date experimentale obținute pentru Arsen.	126
2.3.3.5 Concluzii	128
<b>2.3.4. Cazul 4. Influența surselor de poluare asupra concentrațiilor de metale grele din sedimentele fluviului Dunărea, pe sectorul Moldova Veche – Svinița (comportarea dinamică, caracterizarea fenomenelor ce însoțesc transportul de metale grele și compararea rezultatelor cu standardele românești în vigoare)</b>	128
2.3.4.1. Introducere	128
2.3.4.2 Descrierea lucrărilor efectuate.	130
2.3.4.3. Date experimentale obținute	131

2.3.4.4	Rezultate și discuții .....	132
2.3.4.5	Concluzii.....	139
2.3.5	<b>Cazul 5. Studiul variației multianuale a concentrațiilor de metale grele în sedimentele fluviului Dunărea de pe sectorul românesc Baziaș – Gruia ( reprezentări grafice; determinarea influenței profilului albiei Dunării asupra fenomenelor de sedimentare și acumulare a metalelor grele )...</b>	139
2.3.5.1	Introducere.....	139
2.3.5.2	Descrierea lucrărilor efectuate.....	140
2.3.5.3	Date experimentale .....	140
2.3.5.4	Prelucrarea datelor experimentale .....	142
2.3.5.5	Concluzii.....	147
2.3.6	<b>Cazul 6. Compararea rezultatelor experimentale obținute la analiza sedimentelor din apele Dunării prin doua metode : fluorescența de raze X (FRX ) și spectrometria de absorbție atomică ( AAS).....</b>	148
2.3.6.1	Introducere.....	148
2.3.6.2	Descrierea lucrărilor efectuate.....	148
2.3.6.3	Rezultate experimentale obținute .....	148
2.3.6.4	Prelucrarea datelor experimentale .....	149
2.3.6.5	Concluzii.....	152
2.3.7	<b>Cazul 7. Modele matematice statistice pentru caracterizarea variației concentrațiilor de Fier din apă, funcție de o serie de parametri fizico-chimici ai fluviului Dunărea ( debit, temperatură, pH, materii în suspensie, duritate, turbiditate, conductivitate electrică ) .....</b>	152
2.3.7.1	Introducere.....	152
2.3.7.2	Descrierea lucrărilor efectuate .....	153
2.3.7.2.1	Determinarea concentrației fierului dizolvat din apă, de-a lungul anilor 2008-2011 .....	153
2.3.7.2.2	Determinarea concentrației fierului total din apă, zilnic în 2011.....	154
2.3.7.3	Partea experimentală .....	154
2.3.7.3.1	Determinarea Fe total .....	154
2.3.7.3.2	Determinarea Fe dizolvat.....	162
2.3.7.4	Prelucrarea datelor experimentale. Modele matematice obținute	166
2.3.7.4.1	Dependența multiplă liniară (regresie simplă) .....	167
2.3.7.4.2	Dependența multiplă neliniară de ordinul 2 .....	170
2.3.7.4.2.1	Funcții de corelație multiplă neliniară de ordinul 2 între concentrația Fe total și parametrii apei .....	173
2.3.7.4.2.1.1	Funcții de corelație neliniară între Fe total și 2 parametri ai apei .....	175
2.3.7.4.2.1.2	Funcții de corelație neliniară între Fe total și alți 3 parametri ai apei .....	176
2.3.7.4.2.1.3	Funcții de corelație multiplă neliniară de ordin 2 cu 5 parametri ai apei.....	176
2.3.7.4.2.2	Funcții de corelație neliniară de ordinul 2 între concentrația Fe dizolvat și parametrii apei.....	176
2.3.7.4.2.2.1	Corelația multiplă neliniară între Fe dizolvat și pH, debit și temperatura apei .....	177
2.3.7.4.2.2.2	Corelație multiplă neliniară între Fe dizolvat și 4 parametri : pH, debit, temperatura apei și duritate .....	177
2.3.7.4.3	Dependența multiplă neliniară de ordinul 3:.....	178
2.3.7.4.3.1	Funcții de corelație multiplă neliniară de	



---

ordinul 3 între concentrația Fe total și parametrii apei .....	178
2.3.7.4.3.2. Funcții de corelație multiplă neliniară de	
ordinul 3 între concentrația Fe dizolvat și parametrii apei .....	181
2.3.7.5. Rezultate și discuții .....	182
2.3.7.6. Concluzii .....	187
<b>Concluzii Generale</b> .....	189
<b>Contribuții personale</b> .....	196
<b>Bibliografie</b> .....	198

## **INTRODUCERE – importanță, actualitatea și semnificația subiectului ales**

Poluarea mediului cu metale grele a devenit o problemă acută a zilelor noastre.

Din ce în ce mai multe cazuri de poluări accidentale ale apelor interioare sau internaționale, ale aerului sau ale solului cu substanțe sau produși ce conțin metale grele sunt frecvent prezentate în mass media și fac totodată subiectul preocupărilor din lumea științifică.

Metalele grele din aer și sol ajung într-un final în cursurile de apă de suprafață sau subterane și pot provoca daune pe termen scurt ecosistemului acvatic, dar pot avea și efecte ireversibile, prin pierderea sau dispariția unor specii de plante sau viețuitoare subacvatice.[1]

De-a lungul apelor curgătoare s-au dezvoltat numeroase așezări umane, zone puternic industrializate sau zone destinate activităților agricole, transporturilor navale, rutiere sau aeriene, depozitării deșeurilor urbane, activități care au condus la o intensificare a proceselor de emisie a substanțelor poluante, printre care și metalele grele.

Toxicitatea metalele grele (acele metale cu densitatea mai mare de 5 g/cm<sup>3</sup>: Hg, Cd, Pb, Cr, Ni, Zn, Cu, Fe, Mn), se datorează faptului că nu se pot distruge sau descompune.[2]

Mai mult decât atât, ele au tendința de a se acumula în corpul organismelor vii și de a bloca procesele biochimice intracelulare [3], determinând astfel un risc semnificativ de poluare asupra resurselor de apă și implicit, asupra omului.[4].

Metalele grele ajung în corpul uman mai ales prin alimente, aer și apă potabilă.[3]. Dacă la concentrații mici de ordinul ppb (μg/l) metale ca Fe, Cr, Cu, Zn, Co, Se, sunt chiar benefice, fiind esențiale dezvoltării organismului și metabolismului, la concentrații mai mari de ordin ppm (mg/l) devin toxici [2].

**Având în vedere că majoritatea apele curgătoare sunt folosite atât ca sursă de alimentare cu apă a așezărilor umane, cât și ca receptor de ape uzate și ținând cont de gradul de toxicitate produs de metalele grele asupra mediului acvatic, este absolut necesară cunoașterea cauzelor ( potențialele surse poluatoare) care conduc la existența metalelor grele în apele de suprafață, monitorizarea continuă a acestora, ținerea sub control a concentrației metalelor grele prin limitarea deversărilor de substanțe poluante.**

**Deosebit de utilă în soluționarea acestor probleme este și efectuarea unor predicții în ceea ce privește tendința de evoluție a concentrațiilor acestora în mediul acvatic.**

Aceste deziderate pot fi atinse cu ajutorul tehnicilor moderne de cercetare științifică, a tehnologiilor avansate de monitorizare a parametrilor, prin dezvoltarea programelor de calculator, cu ajutorul cărora se prelucrează cantități impresionante de date, dar mai ales prin Aplicarea tehnicilor de modelare matematică.

**Tinând cont de faptul că și în prezent societățile de gospodărire a apelor și a celor ce administrează rețelele de alimentare cu apă și canalizare, nu beneficiază și nu folosesc modele matematice care să permită calcularea concentrațiilor de metale grele din cursurile de apă de suprafață, s-a considerat de un real folos realizarea obiectivului principal al**

**prezentei teze de doctorat, prin care sunt identificate și puse la dispoziție astfel de modele matematice.**

Modelarea matematică este una dintre cele mai " ecologice și elegante " metode prin care poate fi descris procesul investigat.

Prin folosirea unui ansamblu de relații matematice, ce redau dependențele dintre parametri funcționali ai unui sistem, se poate oferi o imagine intuitivă, și totuși riguroasă, a unui fenomen sau proces real, care nu este suficient de bine cunoscut, sau este prea complex. [ 5,6,7]

Modelarea matematică, adeseori, conduce la descoperirea unor aspecte noi ale fenomenului studiat, foarte greu de găsit pe alte căi. [8,9]

Acestea sunt și principalele subiecte tratate în teza de față.

Prin studiul de caz abordat, Fluviul Dunărea, au fost concentrate toate preocupările prezentei teze asupra:

- inventarierii și structurării logice a mulțimii cauzelor (intrări) care determină prezența metalelor grele în apă
- monitorizării și evaluării stării chimice a apelor Dunării, pe sectorul fluvial Baziaș-Gruia-Pristol
- elaborării unor dependențe concludente între variația concentrației de metale grele și parametri fizico-chimici ai apei (debit, temperatura apei, pH, materii în suspensie și duritate)
- crearea unor modele matematice analitice, care să descrie relațiile de interconectare între elementele componente ale corpului de apă, și
- crearea unor modele matematice de predicție a concentrațiilor de metale grele în apă, absolut necesare pentru aprecierea tendinței de evoluție a acestor poluanți în sectorul fluvial studiat.

Fluviul Dunărea, al doilea mare fluviu ca mărime și importanță din Europa, cu o lungime de 2860 Km de la izvoare (Germania) până la vărsare în Marea Neagră (România), este deopotrivă folosit ca sursă de alimentare cu apă, ca arteră europeană de transport, ca mijloc și suport pentru producerea energiei hidroelectrice, ca bază importantă pentru pescuit și piscicultură și, nu în ultimul rând, ca receptor al apelor uzate pentru toate cele 19 țări riverane, incluse în bazinul său hidrografic [10, 11]

De aceea, cunoașterea stării ecologice a apelor Dunării este o preocupare permanentă a țărilor europene.

Prin derularea programelor comune de monitorizare dar și a programelor individuale de monitorizare lunară, se realizează întocmirea unei baze de date internaționale, care permite evaluarea gradului de poluare a apelor Dunării.

În contextul acestor preocupări se încadrează și obiectivele lucrării prezentate.

Mai mult decât atât, Directiva Cadru a Apei, actul normativ de bază în domeniul protecției surselor de apă pentru toate statele europene, recomandă utilizarea tehnicilor de modelare matematică în activitatea de prelucrare a datelor de monitorizare și predicție a calității apelor.[12]

În cadrul prezentei teze de doctorat au fost abordate 7 direcții de cercetare, după cum urmează:

1. Evaluarea concentrațiilor de metale grele din apele Dunării, pe sectorul fluvial Baziaș-Gruia-Pristol și compararea cu valorile standard prevăzute în legislația românească.
2. Urmărirea dependenței concentrației metalelor grele în funcție de parametri fizico-chimici ai apei : temperatură, debit, duritate

3. Scrierea unei ecuații de bilanț pentru emisia și distribuția metalelor grele în apa de suprafață, particularizată pentru Arsen
4. Influența surselor de poluare asupra concentrațiilor de metale grele în apele fluviului Dunărea, pe sectorul Moldova Veche - Svinița; comportarea dinamică, reprezentarea grafică a fenomenelor ce însoțesc transportul de metale grele și compararea rezultatelor cu standardele românești în vigoare
5. Variația multianuală a concentrațiilor de metale grele în sedimentele fluviului Dunărea de pe sectorul românesc Baziaș – Gruia; reprezentarea grafică ; determinarea influenței profilului albiei Dunării asupra fenomenelor de sedimentare și acumulare a metalelor grele .
6. Analiza sedimentelor din apele Dunării prin două metode : fluorescența de raze X ( FRX ) și Spectrometria de absorbție atomică ( AAS )
7. Modele matematice statistice pentru caracterizarea variației concentrațiilor de Fier din apă funcție de o serie de parametri fizico-chimici ai Fluviului Dunărea (debit, temperatura apei, pH, materii în suspensie, duritatea apei, turbiditate, conductivitate electrică) .

Rezultatele experimentale obținute și prelucrarea acestora au urmărit, în principal, următoarele aspecte:

- A. Aducerea unor contribuții personale la studiul fenomenelor fizico-chimice ce însoțesc procesele de emisie a metalelor grele în ape curgătoare.
- B. Studiul prin prisma teoriei sistemelor a fenomenelor ce însoțesc procesele de emisie și distribuție a metalelor grele în ape curgătoare.
- C. Abordarea complexă a unor studii de caz, cu referire concretă la anumite zone sau locații de pe traseul fluviului Dunărea din România, în care există potențiale surse de poluare
- D. Obținerea unei bogate baze de date în urma analizelor fizico-chimice efectuate de-a lungul mai multor ani calendaristici, în cadrul operațiilor complexe de monitorizare națională și internațională a fluviului Dunărea.
- E. Prelucrarea datelor experimentale utilizând metode matematice moderne de corelație liniară, respectiv corelație multiplă neliniară de ordinul 2 și 3 cu doi, trei și chiar 5 parametri. Modelele matematice obținute oferă o imagine mai clară privind influența parametrilor fizico-chimici ai apei asupra concentrațiilor de metale grele.
- F. Utilizarea avantajelor incontestabile ale tehnicilor de modelare matematică în vederea determinării concrete a dependențelor existente între concentrațiile de metale grele și parametri fizico-chimici ai apelor curgătoare.

Rezultatele finale ale tezei de față sunt exprimate sub formă unor concluzii pertinente și la obiect. Prin intermediul studiilor și concluziilor prezentate se preconizează că se va putea veni în sprijinul multor instituții și factorilor lor de decizie. Acestia vor putea cunoaște tendințele reale de evoluție a concentrațiilor de metale grele în apele Dunării, pe sectorul fluvial luat în studiu, și vor putea lua în timp util măsurile care se impun.

Societățile de gospodărire a apelor, agențiile pentru protecția mediului, agențiile regionale pentru acvacultură, sistemul hidroenergetic și de navigație, societățile de administrare a rețelelor de alimentare cu apă, inspectoratele pentru situații de urgență, consiliile județene din cele 2 județe și, nu în ultimul rând, administratorii Parcului Natural Porțile de Fier pot fi potențialii utilizatori ai cercetărilor și studiilor din această lucrare.

În cazul poluărilor accidentale pe Dunăre cu substanțe ce conțin metale grele, modelele matematice statistice elaborate ar putea fi deosebit de utile în estimarea concentrației acestor poluanți pe tronsonul studiat, câștigând astfel suficient timp pentru organizarea operațiunilor de intervenție necesare limitării poluării, precum și a acțiunilor de remediere a zonelor afectate.

Imbinând armonios aspecte interdisciplinare complexe și luând în considerare conținutul și modul de abordare a obiectivelor stabilite, a prelucrării datelor experimentale, teza încearcă să satisfacă cerințele actuale, să răspundă unor exigențe științifice și aplicative atât din punct de vedere al teoriei sistemelor și al fundamentelor chimice, cât și din punct de vedere al problemelor specifice legate de protecția mediului și ingineria chimică.

### **OBIECTIVELE GENERALE ALE LUCRĂRII :**

**Obiectivul principal al tezei de față îl reprezintă „ Modelarea matematică a variației concentrațiilor de metale grele din apa de suprafață funcție de parametri fizico-chimici ale acesteia ”.**

Celelalte obiective, care vor conduce la îndeplinirea obiectivului principal, sunt următoarele:

1. Realizarea unei documentări bibliografice cu privire la caracteristicile fizico-chimice ale apelor curgătoare de suprafață și asupra posibilităților de poluare a acestora cu metale grele. Studiu de caz fluviul Dunărea.
2. Documentare bibliografică asupra tehnicilor de monitorizare a apelor curgătoare de suprafață.
3. Sinteza principalelor legi și reglementări naționale, europene și internaționale cu privire la indicatorii de calitate a apelor curgătoare de suprafață.
4. Documentare bibliografică asupra teoriei sistemelor, tehnicilor de modelare matematică, simulare numerică, optimizare și teoria erorilor.
5. Prezentarea direcțiilor de cercetare abordate în partea experimentală a tezei.
6. Descrierea metodelor de lucru, a echipamentelor și aparaturii utilizate la monitorizarea indicatorilor de calitate ai apelor Dunării.
7. Realizarea unei baze de date experimentale în urma monitorizării fluviului Dunărea timp de patru ani .
8. Precizarea parametrilor mășurați și urmărirea influenței valorilor reale ale acestora asupra indicatorilor de calitate urmăriți.
9. Prelucrarea datelor experimentale cu ajutorul metodelor matematice de corelație liniară, respectiv corelație multiplă neliniară de ordinul 2 și 3 cu 2, 3 și chiar 5 parametri.
10. Utilizarea unor programe de calcul specifice (Microsoft Excell; STATISTICA 6.0; MATLAB 7.0; MATHCAD) pentru prelucrarea automata a datelor experimentale.
11. Determinarea modelelor matematice statistice în regim dinamic.
12. Verificarea și testarea modelelor matematice obținute prin calculul indicatorilor de adecvanță.
13. Determinarea unor modele de predicție cu privire la evoluția concentrațiilor de metale grele în apele Dunării, în raport cu sursele de poluare existente, prin prelucrarea datelor experimentale.
14. Propunerea și alegerea unei strategii naționale în vederea reducerii poluării apelor Dunării cu metale grele.

## PARTEA I.

### STADIUL ACTUAL AL CUNOAȘTERII ÎN DOMENIU.

#### 1.1. Poluarea apelor curgătoare de suprafață. Generalități

##### 1.1.1. Introducere. Poluarea apelor.

Termenul de poluare a apelor poate fi definit conform Legii românești a Protecției Mediului, ca fiind „*introducerea directă sau indirectă a unui poluant care poate aduce prejudicii sănătății umane și/sau calității mediului, dăuna bunurilor materiale ori cauza o deteriorare sau o împiedicare a utilizării mediului în scop recreativ sau în alte scopuri legitime.*” [13]

La Conferința de la Geneva din 1961 poluarea apelor era văzută ca o “*modificarea directă sau indirectă a compoziției sau stării apelor unei surse oarecare, ca urmare a activității omului, astfel încât apele devin inadecvate utilizărilor pe care le au în mod obișnuit, ridicând risc pentru sănătatea omului și pentru integritatea ecosistemelor acvatice.*” [14]

În accepțiunea Legii Apelor din România, poluarea este privită ca „*orice alterare fizică, chimică, biologică sau bacteriologică a apei, peste o limită admisibilă stabilită, inclusiv depășirea nivelului natural de radioactivitate produsă direct sau indirect de activități umane, care o fac improprie pentru o folosire normală în scopurile în care această folosire era posibilă înainte de a interveni alterarea;*” [15]

Indiferent de forma sub care este perceput termenul de poluare, înțelesul este acela de modificare a concentrației unui constituenț al mediului, în speță al apei, mai mult decât limita stabilită printr-o legislație specifică.

Spre deosebire de definițiile mai vechi, în care poluarea era percepută doar ca rezultat al activităților umane, în legislația de mediu actuală poluarea este recunoscută și ca urmare a acțiunii factorilor naturali.

Poluarea naturală a apelor se datorează într-un procent mare fenomenelor geologice (erupții vulcanice, cutremure de pământ, deschiderea unor carsturi). Trecerea apelor peste zăcăminte de sare, roci solubile sau radioactive, eroziunea solurilor sau versanților și descărcarea în emisar, descompunerea materiilor organice vegetale și animale din mediul acvatic, sunt câteva din modalitățile de impurificare a apelor de suprafață. [16]

Poluarea apelor de suprafață se poate face fie prin *surse punctiforme* sau punctuale, fie prin *surse difuze*.

Sursele punctiforme de poluare sunt cele identificabile din punct de vedere al evacuărilor, cum ar fi evacuările de ape uzate industriale, ape uzate municipale, ape de mină, ape provenite din instalațiile de depozitate a deșeurilor, dar care, în același timp, pot fi și controlabile. [17,18]

Sursele difuze de poluare nu au o proveniență cunoscută sau o localizare precisă și sunt mai greu de controlat, cum este cazul ploilor acide, aportul de debite de drenaj și de ape subterane poluate, apele de santină provenite de la nave, scurgeri de produse petroliere, efluenți de la depozitarea deșeurilor municipale, resuspensia din sedimente a poluanților datorită traficului naval.[16,17].

În funcție de modul de pătrundere al poluanților în cursurile de apă se disting (1) cazurile de *poluare normală*, în care substanțele poluante sunt acceptate la evacuare pe o anumită perioadă de timp (perioada de tranzitie) și într-o anumită concentrație, funcție de caracteristicile fizico-chimice și morfologice ale apei

receptoare, dar și (2) cazurile de *poluarea accidentală*, care presupun introducerea neintenționată a poluanților în apă, ca urmare a nesupravegherii funcționării instalațiilor și echipamentelor tehnologice din dotare.[ 13,15]

După natura poluanților ce interacționează cu ecosistemele acvatice se disting poluări cu substanțe *biodegradabile sau neconservative*, (care se descompun sau se oxidează ușor prin procese fizice, chimice și bacteriologice ) dar și poluări cu substanțe *nebiodegradabile sau conservative*, care nu se pot descompune sau deteriora, păstrându-și starea chimică pe toată durata retenției în mediul acvatic .[ 16,19].

Efectul produs de poluarea cu astfel de substanțe poate fi unul *imediat*, cum este cazul produșilor biodegradabili, sau unul *cumulativ*, produs de substanțele toxice, nebiodegradabile și care se acumulează în timp. Din această ultimă clasă fac parte nutrienții, prin a căror acumulare se produce fenomenul de eutrofizare, hidrocarburile aromatice policiclice și metalele grele, cu acumulare în lanțul trofic, devenind periculoase pentru consumatorii de ordin superior.[20]

Apele de suprafață poluate au capacitatea, până la un anumit grad, de a se autopurifica. Autoepurarea apelor se realizează prin procese fizice (diluare, amestec, sedimentare, degajare de gaze sub influența temperaturii apei sau aerului), prin procese chimice (neutralizare, oxidare, precipitare, adsorbție, absorbție de compuși și substanțe existente în apă) prin procese biologice (descompunerea materiei organice prin acțiunea bacteriilor și consumarea de către protozoare) și prin procese biochimice (reținerea în corpul plantelor acvatice a poluanților) [21]

Un rol esențial în procesele de autoepurare a apei îl are oxigenul dizolvat, a cărui concentrație în apă depinde foarte mult de temperatură cât și de viteza de curgere a apei (apele rezezi preiau din atmosfera 50 mg oxigen/zi/mp pe când cele cu curgere lentă preiau doar 1,4 mg oxigen / zi / m<sup>2</sup> [14, 22]

Activitățile industriei chimice, ale exploatărilor miniere, ale activităților agricole și zootehnice se regăsesc printre sursele majore de poluare a apelor de suprafață cu substanțe periculoase și, îndeosebi, metale grele.

## 1.1.2. Metale grele.

### 1.1.2.1 Proprietăți fizico-chimice generale

Metalele grele sunt metale cu densitatea mai mare de 5 g/cm<sup>3</sup>. Se găsesc în stare solidă, cu excepția Hg ( mercurului) care este lichid. Ele sunt foarte bune conducătoare de căldură și electricitate și au puncte de topire mai ridicate decât celelalte metale ( ușoare).

În funcție de culoarea lor, metalele grele se împart în : argintii-Ag, Sn, Co, Ni, Mo; Cromul –metal alb strălucitor și colorate: Cu –roșiatic, Au-galben, Fe și Mn – cenușiu; Zn, Pb și Cd – alb albastrui. [23;24].

Simbolizarea indigenă a metalelor se realizează din indicativul metalului și cifre care indică puritatea ( ex. Cu 99,95% este Cu electrolitic cu puritatea 99,95%) sau procentul masic minim ( ex. Zn 98,5 ) [25]

Proprietățile mecanice cele mai importante ale metalelor sunt rezistența (nu sunt casante, nu se sfărâmă), plasticitatea (suferă deformări plastice fără a se rupe și pot fi trase în fire și foi) și duritatea (variază de la Pb cel mai moale metal, la Cr-cel mai dur).[ 24; 25]

În apă metalele se prezintă sub formă de (1) metal dizolvat sau filtrabil (trece prin filtrul de 0,45μm), (2) metal în suspensie sau nefiltrabil (reținut pe filtrul



de 0,45μm), (3) metal total (suma metalelor dizolvate și în suspensie) și (4) metal extractibil în mediu acid .[2]

Proprietățile chimice ale metalelor sunt dictate de configurația învelișului electronic exterior. Proprietatea esențială a metalelor este tendința lor de a ceda electronii de pe stratul de valență, formând ioni pozitivi. [24]

Datorită caracterului electropozitiv, metalele grele reacționează cu halogenii (clorul) formând halogenuri (cloruri), cu acizii formând sărurile acizilor respectivi, cu sulful formând sulfuri, cu ionii carbonat din apele naturale formând carbonați [2, 23, 26]

Metalele grele în mediul acvatic pot fi întâlnite sub următoarele forme :

- Ioni metalici liberi  $Me^{2+}$
- Radicali simpli  $VO^{3-}$
- Perechi de ioni anorganici și complecși  $[Cu_2(OH)_2]^{2+}$
- Complecși cu liganzi organici  $MeL_n$
- Metale legate de substanțe organice Me-acid humic sau fulvic
- Coloizi cu dispersie ridicată Fe-OOH
- Metale adsorbite pe coloizi  $MeQq^{n+}$
- Precipitate minerale sau organice  $CuCO_3, CdS, FeS, PbS$
- Metale prezente în organisme și detritus (metale din alge, pești, scoici, etc)

[2, 17]

Caracteristica principală a metalelor grele prezente în mediul acvatic este aceea că metalele sub formă de particule sau ioni liberi sunt mult mai toxici decât metalele complexate cu liganzi organici sau anorganici.[2].

Cadmium este mult mai toxic sub formă de ion liber hidratat decât sub formă de compuși; compușii organici ai mercurului sunt mult mai toxici decât cei anorganici; toxicitatea cuprului scade în apele cu duritate mare, datorită formării de complecși de carbonat de cupru. [17]

### 1.1.2.2. Interacțiunea metale-sedimente-suspensii-apă.

Materiile solide în suspensie și sedimentele din apă au un rol foarte bine definit în reținerea metalelor grele.

Materiile solide în suspensie (suspensii) ajung în apele de suprafață fie prin procese geologice ( eroziuni ale solului, căderi libere de pe versanți,) hidrologice ( inundații, viituri), fie datorate activităților antropice (descărcările directe sau indirecte de ape din canalizări, agricultură, industrie), fie prin aportul afluenților cursului de apă sau prin antrenarea sedimentelor din albia râului [17,27]

Suspensiile cu dimensiuni mai mari de 100 μ sunt sedimentabile, iar cele sub aceasta dimensiune rămân în apă și participă la transportul masiv, fiind exprimate sub formă de concentrație de suspensii (mg/l) sau de debit de aluviuni (kg/zi). Metalele grele prezente în apă sunt reținute la suprafața acestor particule solide.

În funcție de compoziția chimică a suspensiilor metalele pot fi adsorbite sau absorbite pe suprafața acestora.

În funcție de morfologia cursului de apă și de regimul de curgere a apei, metalele grele reținute la suprafața suspensiilor ajung pe fundul albiei, în sedimente.

Cu cât dimensiunea particulelor în suspensie este mai mică cu atât reținerea metalelor este mai mare [27]

Studiile efectuate asupra mai multor râuri demonstrează că absorbția și acumularea metalelor grele este mai mare în sedimente decât în suspensii, sau cel

mult faptul că absorbția metalelor grele în suspensii este aproximativ similară cu cea din sedimente (Sedimente: Cu (2200)> Mn (2000)> Ni (1400)> Zn (320); suspensii: Cu (2100)> Ni (1500)> Mn (1200)> Zn (310). [28]

Metalele grele reținute în sedimente sunt periculoase datorită timpului lor de înjumătățire foarte mare. [24, 29]

Pe de altă parte, la un pH acid al apei, metalele grele din sedimente pot fi resolubilizate în apă, devenind toxice pentru viețuitoarele din mediul acvatic.

### 1.1.2.3 Acumularea metalelor grele în plante și pești

Plantele subacvatice sunt considerate adevărații purificatori ai apelor, prin reținerea în rădăcinile, tulpinile și frunzele lor a unor concentrații impresionante de metale grele, constituind, totodată, un indicator general al stării ecologice a apei. [30]

Plantele acvative diferă în funcție de capacitatea de preluare a poluanților; unele preiau cantități mari de metale grele din apă și le rețin în frunze, iar altele preiau poluanții din sedimente și le rețin în rădăcini și tulpini.

Concentrația de metale grele acumulată în plante poate fi de 10-100 de ori mai mare decât cea din apă și diferă în funcție de tipul de metal prezent și de concentrația acestuia în apă. [31].

Astfel, Fe are o rată foarte mare de acumulare în plante, fiind considerat alături de Zn și Mn micronutrienți. Concentrații ridicate de Cd, Pb, Cu, Zn și Mn au fost depistate în frunzele unor plante, atingând valori de 596 mg /kg, 318 mg /kg, 624 mg /kg, 6590 mg /kg și 16.000 mg /kg [32]

Plantele pot fi utilizate pentru purificare apei poluate cu metale grele, însă prin procesele de putrezire aceste plante ajung pe fundul albiei, eliberând metalele grele în corpul sedimentelor.

În cazul peștilor, gradul de acumulare al metalelor grele diferă în funcție de specie.

Speciile bentonice de pești trăiesc și se hrănesc mai mult din mâlul de pe fundul râului, acumulând o cantitate însemnată de metale grele fie direct din sedimente fie indirect prin consumul de materie organică bentonică. [33]

Speciile pelagice de pești trăiesc la mijlocul sau mai aproape de suprafața apei, preluând substanțele toxice din apă și suspensii.

Având în vedere că în sedimente concentrația de metale grele poate fi de 100 de ori mai mare decât în apă, speciile bentonice acumulează cantități mult mai mari de metale grele decât cei pelagici.[20]

Alți factori care determină acumularea metalelor grele în corpul peștilor sunt (1) vârsta peștilor și (2) factorii fizico-chimici ai apei (temperatura, pH, concentrația nutrienților)

Concentrații mai mari de metale grele au fost identificate în corpul peștilor juvenili față de cel al peștilor maturi, datorită necesităților de creștere și hrană. S-a observat o scădere a concentrațiilor de Cu, Pb, Zn și Cd din apă, odată cu creșterea peștilor în lungime și vârstă. [33]

O creștere a temperaturii apei determină o intensificare a metabolismului peștilor și implicit o creștere a concentrației de metale grele, pe când pH-ul influențează diferit absorbția metalelor în funcție de speciile de pești.[34]

Prezența nitraților în apă determină o intensificare a acumulării de Cd și Zn în corpul peștilor, în timp ce fosfații influențează rata de acumulare a Cromului.[33]

Prezența metalelor grele în corpul peștilor devine periculoasă pentru lanțul trofic, fiind acumulate la nivelul organismelor superioare.

#### 1.1.2.4. Limitarea concentrațiilor de metale grele din apa de suprafață, în scopul protejării sănătății umane

În mod normal organismul uman are nevoie de metale grele ca Zn, Fe, Mo, Mn, Cu și Co, Cr, pe care și le asigură fie din alimente, fie din apa de băut.[35]

Cromul reglează metabolismului uman, contribuind la transportul zahărului din sânge către sistemul celular și la stabilizarea glicemiei fluctuante. [36] ; Zincul este un component esențial pentru un număr mare de enzime, având un rol important în creșterea și dezvoltarea organismului;[2] Fierul, cel mai răspândit metal greu din natură, este esențial în combaterea anemiilor și la transportul oxigenului [35]; Cuprul metalic împiedică coagularea excesivă a sângelui, reglează glanda tiroidă și are rol antiinflamator, antiinfecțios și antiviral; [2, 31]; Cobaltul este singurul metal care face parte dintr-o vitamină (vitamină B12) care asigură integritatea celulei nervoase; Molibdenul are efect protector față de cariile dentare.[35]

Datorită fenomenului de poluare însă, concentrația metalelor grele în apele de suprafață folosite pentru potabilizare, poate crește, punând în pericol sănătatea umană.

Cazurile de intoxicații cu Cadmiu, din Japonia 1970, datorate poluării industriale, au condus la moartea a sute de persoane [2, 37]. Cadmiu se acumulează în ficat, rinichi, plămâni, iar prin fixarea în oase, conduce la porozitatea acestora și eliminarea calciului din organism; intoxicațiile cu Crom, mai ales crom hexavalent, produc iritații la ochi, nas și plămâni și distrug ficatul și rinichii;[2] intoxicațiile cu Arsen, foarte frecvente în secolul trecut, provoacă o moarte lentă, asemănătoare celei naturale [37]; intoxicațiile cu mercur afectează sistemul nervos, renal și digestiv, prin acumularea în rinichi și creier; intoxicațiile cu cuprul sub formă de săruri au efect caustic asupra mucoaselor.[35]

Pentru evitarea intoxicațiilor umane cu metale grele provenite din apele de suprafață, acestea trebuie să îndeplinească anumite caracteristici, strict necesare în vederea folosirii pentru potabilizare.

#### 1.1.2.5 Posibilități de eliminare a metalelor grele din apele contaminate

Indepărtarea metalelor grele din apă se poate face prin :

- (1) metode clasice ( precipitare chimică, adsorbție pe cărbune activ, schimb de ioni și osmoză inversă ) [38;39] sau
- (2) prin metode alternative (fitoremedierea, utilizarea deșeurilor din agricultură)

Precipitarea chimică : majoritatea metalelor pot fi precipitate sub formă de hidroxizi de metal prin adăugare de var, sau ca sulfuri

Adsorbția pe cărbune activ se face folosind cărbune granular sau măcinat și constă în trecerea apei contaminate peste straturi alternative de cărbune activ incluse în baterii de reactoare.

Schimbul de ioni se face prin dislocare ionilor din materialul filtrant (masă schimbătoare de ioni) de către ionii din soluția contaminată. Materialele folosite ca masă filtrantă sunt zeoliții, rășinile sintetice.

Osmoza inversă se bazează pe migrarea apei dinspre partea cu concentrații scăzute către cea cu concentrații ridicate, prin intermediul membranei osmotice.

O modalitate alternativă de reducere a concentrațiilor de metale grele din apă este fitoremedierea (preluarea și concentrarea metalelor grele prin intermediul plantelor).

Metalele grele pot fi reținute din apă (soluții apoase) prin utilizarea de cărbune activ (ceea ce implică costuri foarte mici) și deșeuri din agricultura (biomasa ce include semiceluloză, lignină, zaharuri, lipide, proteine).

Deșeurile agricole folosite pentru absorbția ionilor metalelor grele, pe lângă faptul că sunt foarte ieftine, elimină cu succes Cu (II), Cd(II), Pb(II), Hg(II), Ni(II), Zn(II), Cr(III) și Cr(IV) din apele contaminate. [40;41]

Metalele grele aflate în concentrații mari în sedimentele râurilor, pot fi îndepărtate prin metode electrolitice de laborator. [42]

### 1.1.3 Reziduuri de la întreprinderi chimice și exploatare miniere

Industria cu toate ramurile sale, produce la nivel mondial, anual, mii de substanțe chimice.[2]

Pentru a putea fi cunoscute efectele toxice ale acestora asupra mediului și sănătății umane, s-a instituit, la nivel european, Regulamentul privind înregistrarea, evaluarea, autorizarea și restricționarea substanțelor chimice existente pe piață.

Apele uzate rezultate în urma producției industriale au un conținut variat în metale grele, în funcție de specificul activității.

O contribuție importantă la aportul de metale grele în apele de suprafață o au activitățile miniere, prin deșeurile solide depozitate în haldele de steril, dar mai ales, prin deșeurile lichide (ape de mină) neepurate, provenite din exploatarea și procesarea combustibililor minerali și a minereurilor metalifere.

Extracția și prelucrarea minereurilor generează ape acide încărcate, în principal, cu ioni metalici sulfuroși  $\text{CuFeS}_2$ ,  $\text{PbS}_2$ ,  $\text{Zn S}_2$ ,  $\text{FeS}_2$  care contribuie la creșterea acidității apei.[26, 43]

Aceste ape acide sunt evacuate fie direct în apele de suprafață, fie prin intermediul apelor pluviale care spală suprafața haldelor de steril, sau fie prin deversările de ape poluate provenite din iazurile de decantare. [44]

În cazul închiderii exploatărilor miniere, sunt prevăzute lucrările specifice de inundare a galeriilor subterane, ocazie cu care o serie întreagă de minereuri rămase neexploatate ajung în apele subterane și de suprafață.[45]

Chiar și după ce minele au fost închise, cantități însemnate de metale grele pot ajunge în apele de suprafață datorită accidentelor tehnologice generate de instabilitatea haldelor de steril sau a iazurilor de decantare.

Încărcarea cu metale grele a apelor uzate cât și principalele ramuri ale industriei generatoare de deșeuri cu conținut de metale grele sunt redată în tabelul 1

Tabelul 1. Încărcarea cu metale grele a apelor uzate industriale [46]:

Ramuri industriale –procese de producție	Metale grele generate
industria textilă	Fe,Cu,Mn,As,Cr total,Hg, Cd, Pb,Ni,Zn
industria pielăriei	Cr total, Hg
Industria prelucrării lemnului	Cd
Producerea de fibre sintetice de tip vâscoză	Zn
Industria metalurgică-secția de acoperiri metalice	Cu, Zn, Ni,Cd,Fe,Cr total,Pb, Al, Hg, As

## -- Continuare tabel 1-

Ind.metalurgică – secția prelucrare mecanică la rece și fabricarea de produse electrice	Fe,Zn,Mn,Cu,Ni, Pb
Ape de mină provenite de la extracția cărbunelui	Fe, Cd, Ni, Pb
Ape de mină provenite de la extracția metalelor feroase și neferoase	Pb, Cu, Cd, Ni, Zn, Fe, Mn, As, Co, Mo, Ag, Hg, Al
Ape uzate provenite de la flotații de preparare a cărbunelui	Fe, Cd, Ni, Pb
Ape provenite de la flotații de preparare a minereurilor feroase și neferoase	Pb, Cu, Zn, Fe, Mn, Cd, Ni, As, Hg, Fe și alte metale
Uzine cocso-chimice	Cd, Ni, Hg
Furnale	Fe, Cd, Ni, Hg
Oțelării	Fe, Cd, Ni, Hg, Pb
Laminoare ( procese de finisare )	Fe, Mn, Cr total, Cd, Ni, Hg
Extracția țițeiului și rafinerii de petrol	Cd, Ni, Hg, Pb
Industria petrochimică-producerea etilenei, acetilenei, propilenei, monomerilor și rășinilor sintetice	Fe, Al, Cu, Hg, Zn, Cd și alte metale specifice
Producerea cauciucului sintetic	Cu, Cr total, Zn, Fe, Cd, Pb
Producerea maselor plastice	Cd, Pb
Industria chimică organică-producere produse farmaceutice	As, Cr total, Hg,
Producerea de pigmenți și coloranți	As, Cr total, Fe, Zn, Pb, Cd, Ni
Fabricarea detergenților, săpunurilor, cosmeticelor	Mn, Fe, Ni, Cd, Hg
Fabricarea lacurilor și vopselelor	As, Pb, Cr total, Cd, Zn, Fe, Ni, Hg
Producerea și prelucrarea materialelor fotografice	Ag, Pb, Cd, Fe, Zn, Cr total, Ni, Hg
Producerea explozivilor	Ni, Cd
Producerea pesticidelor	Zn, Hg
Industria chimică organică- producere acid sulfuric și clorhidric	As, Fe, Pb, Cu, Hg, Zn
Fabricarea produselor clorosodice și cloralcanilor	Cd, Hg, Pb
Producerea îngrășămintelor	Cu, As, Cd, Hg, Pb
Fabricarea sticlei	Fe, Cu, Pb, Cr total, Hg
Fabricarea cartonului asfaltat, a vatei minerale și de sticlă	Hg, Pb
Producerea cimentului ( procedeul uscat )	Hg, Pb
Fabricarea produselor ceramice și a porțelanului	Zn, Cd, Ni, Hg, Pb
Termocentrale	Fe, Cd, Hg, Pb
Incinerarea nămolurilor de la apele uzate	Ni, Pb

Apele uzate rezultate în urma desfășurării acestor activități industriale, trebuie să fie epurate înainte de deversarea în receptori naturali sau în canalizările centralizate, în vederea reținerii metalelor grele și a altor poluanți .

#### 1.1.4. Ape uzate din agricultură

Agricultura, prin cele două ramuri ale sale: creșterea animalelor și producția vegetală, este o activitate ce se desfășoară de mii de ani.

Pentru creșterea producției în fermele vegetale dintotdeauna s-au folosit îngrășămintele și fertilizatorii. Folosirea nerațională a acestora, Aplicarea excesivă, fără a se ține cont de tipul de sol, de condițiile meteo sau de perioada optimă de aplicare, a condus la poluarea solului, a apelor subterane și a celor de suprafață cu metale grele și compuși pe bază de azot și fosfor, precum și la bioacumularea acestora în mediul acvatic . [17, 47]

În general, activitățile agricole sunt responsabile pentru acumularea în sol a Cd, Pb , Zn, Cu. deși conținutul de metale grele din gunoiul de grajd a scăzut, totuși aceste metale continuă să se acumuleze în solurile agricole. [43]

Deși este considerată ca fiind o sursă difuză de poluare, prin percolare, metalele din sol ajung în apă, conducând la depășirea nivelurilor critice ale acestora în apele de suprafață.

În SUA aproximativ 80% din cazurile de contaminare a apelor de suprafață provin din surse difuze. [2].

Principalul efect produs asupra apei de compușii pe bază de azot (nitrații și nitriții) este cel al eutrofizării sau creșterii excesive a masei algale. Înfloririle algale determină o creștere a consumului de oxigen la nivelul apei, cu repercursiuni negative asupra speciilor de viețuitoare subacvatice, datorate lipsei de oxigen.[ 47]

Primul pas în reducerea poluării apelor de suprafață cu nitrați și metale grele este Aplicarea codului de bune practici agricole, care cuprinde o serie de reguli privind modul de aplicare a îngrășămintelor naturale și chimice, depozitarea dejectiilor lichide animaliere și a gunoiului de grajd . [48]

## 1.2. Standardele europene și cele românești referitoare la metodele de analiză a parametrilor fizico-chimici ai apelor curgătoare de suprafață și corespondența dintre aceste standarde.

### 1.2.1. Introducere

Standardele și reglementările din domeniul calității apei sunt proprii fiecărei țări în parte, însă tendința actuală este de a se utiliza o bază comună de referință, europeană sau mondială, bazată pe experiența tuturor țărilor.

Având în vedere diversitatea și evoluția rapidă a tehnologiilor industriale, concomitent cu creșterea gradului de poluare a apelor, se impune o continuă schimbare și actualizare a standardelor și reglementărilor în domeniu, pentru a se putea asigura protecția factorilor de mediu, dar și a sănătății umane. [22]

Standardele românești elaborate ca versiune națională a standardelor europene sunt notate cu SR EN, iar cele notate SR EN ISO sunt standardele românești identice cu normele europene și cele internaționale.

### 1.2.2. Metode de analiză standardizate [49]

- SR EN ISO 10304-1:2003 „Calitatea apei. Determinarea ionilor dizolvați de fluorură, clorură, azotit, ortofosfat, bromură, azotat și sulfat, prin cromatografia ionilor în fază lichidă. Partea 2: Determinarea ionilor de bromură, clorură, azotat, azotit, ortofosfat și sulfat din ape uzate,
- SR EN ISO 10304-2:2003: Calitatea apei. Determinarea anionilor dizolvați prin cromatografia ionilor în fază lichidă. Partea 2: Determinarea ionilor bromură, clorură, azotat, azoti, ortofosfat și sulfat din ape uzate,
- SR EN ISO 10304-4: 2003 „Calitatea apei. Determinarea anionilor dizolvați prin cromatografia ionilor în fază lichidă. Partea 4: Determinarea ionilor clorat, clorură și clorit din ape cu contaminare redusă,
- SR EN ISO 15680:2004 „Calitatea apei. Determinarea prin cromatografie în fază gazoasă a unui număr de hidrocarburi aromatice monocilcice, naftalină și diverși compuși clorurați prin purjare și captare și desorbție termică.
- SR EN ISO 17495: 2003 „Calitatea apei. Determinarea nitrofenolilor selecționați. Metoda prin extracție în fază solidă și detecție prin cromatografie în fază gazoasă și spectrometrie de masă,
- SR EN ISO 17993: 2004 „Calitatea apei. Determinarea a 15 hidrocarburi aromatice policiclice (HAP) în apă prin HPLC cu detecție prin fluorescență după extracție lichid-lichid
- SR EN ISO 11369:2004 „Calitatea apei: Determinarea unor agenți de tratare a plantelor. Metoda prin cromatografie în fază lichidă de înaltă performanță cu detecție UV, după extracție solid - lichid”,
- SR EN ISO 11969:2003 „Calitatea apei: Determinarea conținutului de arsen. Metoda prin spectrometrie de absorbție atomică (tehnica hidrurii)”,
- SR EN ISO 18412:2007 „Calitatea apei: Determinarea cromului (VI) - Metoda fotometrică pentru ape slab contaminate”,
- SR EN ISO 18857-1:2007 „Calitatea apei: Determinarea alchilfenolilor selecționați – Partea 1: Metodă pentru probe nefiltrate, cu utilizarea extracției lichid-lichid și a cromatografiei în fază gazoasă cu detecție selectivă de masă”,
- SR EN ISO 16712:2007: Calitatea apei. Determinarea toxicității acute a sedimentelor marine sau a sedimentelor de estuar asupra amfipodelor”.
- SR EN ISO 5667 -3: 2004 “Calitatea apei: Prelevare Partea 3: Ghid pentru conservarea și manevrarea probelor de apă”;
- SR EN ISO 10304-1-2009 “Calitatea apei. Determinarea anionilor dizolvați prin cromatografia ionilor în fază lichidă. Partea 1. Determinarea ionilor bromură, clorură, fluorură, azotat, azotit, fosfat și sulfat”;
- SR EN ISO 10304-3:2003 Calitatea apei. Determinarea anionilor dizolvați prin cromatografia ionilor în faza lichida. Partea 3: Determinarea ionilor cromat, iodură, sulfit, tiocianat și tiosulfat
- SR EN ISO 11885:2009 Calitatea apei. Determinarea elementelor selectate prin spectroscopie de EMISIE optică cu plasmă cuplată inductiv (ICP-OES).
- SR EN ISO 5667-15:2010 Calitatea apei. Prelevare. Partea 15: Ghid general pentru conservarea și tratamentul probelor de nămol și sedimente
- SR EN 15843:2010 Calitatea apei. Ghid pentru determinarea gradului de modificare a hidromorfologiei râurilor
- SR EN ISO 9308-1:2004/AC:2009 Calitatea apei. Detecția și numărarea de Escherichia coli și de bacterii coliforme. Partea 1: Metoda prin filtrare pe membrană
- SR ISO 10523:2009 Calitatea apei. Determinarea pH-ului

- SR EN ISO 23913:2009 Calitatea apei. Determinarea cromului(VI). Metoda prin analiză în flux (FIA și CFA) și detecție spectrometrică
- SR 13315:1996/C91:2008 Calitatea apei. Determinarea conținutului de fier. Metoda spectrometrică de absorbție atomică
- SR EN ISO 11731-2:2008 Calitatea apei. Detecția și numărarea Legionella. Partea 2: Metoda prin filtrare directă pe membrană, pentru ape cu conținut scăzut de bacterii
- SR EN ISO 7346-1:2004/C91:2008 Calitatea apei. Determinarea toxicității acute letale a substanțelor pentru peștele de apă dulce [Brachydanio rerio Hamilton-Buchanan (Teleostei, Cyprinidae)]. Partea 1: Metoda statică
- SR ISO 6058:2008 Calitatea apei. Determinarea calciului. Metoda titrimetrică cu EDTA
- SR ISO 6059:2008 Calitatea apei. Determinarea sumei de calciu și magneziu. Metoda titrimetrică cu EDTA
- SR EN ISO 9509:2007 Calitatea apei. Test de toxicitate pentru evaluarea inhibiției procesului de nitrificare realizat de microorganismele din nămolul activ
- SR EN ISO 5667-1:2007/AC:2007 Calitatea apei. Prelavare. Partea 1: Ghid general pentru stabilirea programelor și a tehnicilor de prelevare
- SR EN ISO 8192:2007 Calitatea apei. Test de inhibiție a consumului de oxigen al nămolului activ la oxidarea carbonului și amoniului [50]

### **1.2.3. Reglementări legislative românești și europene privind calitatea cursurilor de apă de suprafață ( inclusiv fluviul Dunărea)**

- ❖ Legea Protecției Mediului nr. 265/2006, cu completările și modificările ulterioare (O.U.G.nr.57/2007,O.U.G. nr.114/2007; O.U.G. nr.164/2008 )
- ❖ Directiva 2000/60/CE care stabilește cadrul comunitar de acțiune în domeniul politicii apelor, Directiva Cadru a Apei, care prevede ca obiectiv comun pentru toate statele care o implementează, atingerea „stări ecologice și chimice bune a apelor” până în anul 2015, transpusă total prin :
  - Legea apei nr. 107/1996 cu modificările și completările ulterioare: Legea nr. 310/2004, Legea nr. 112/2006 și Legea nr.146/2010.
  - Ordin nr.161/2006 pentru aprobarea Normativului privind clasificarea calității apelor de suprafață în vederea stabilirii stări ecologice a corpurilor de apă
  - HG nr.930/2005 pentru aprobarea Normelor speciale privind caracterul și mărirea zonelor de protecție sanitară și hidrogeologică
  - HG nr.351/2005 privind aprobarea Programului de eliminare treptată a evacuărilor, emisiilor și pierderilor de substanțe prioritare periculoase, cu modificările și completările ulterioare (HG nr. 783/2006 și HG 1038/2010)
  - HG nr.1038/2010 pentru modificarea HG nr.351/2005 privind aprobarea Programului de eliminare treptată a evacuărilor, emisiilor și pierderilor de substanțe prioritare periculoase
- ❖ Directiva Parlamentului Europei și a Consiliului nr. 2008/105/CE privind standardele de calitate a mediului în domeniul apei, de modificare și de abrogare a Directivelor 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE, 86/280/CEE ale Consiliului și de modificare a Directivei 2000/60/CE, publicată în Jurnalul Oficial al Uniunii Europene (JOUE) nr. L 348/94 din 24.12.2008;
  - HG nr.100/2002 pentru aprobarea Normelor de calitate pe care trebuie să le îndeplinească apele de suprafață utilizate pentru potabilizare și a Normativului



privind metodele de măsurare și frecvență de prelevare și analiză a probelor din apele de suprafață destinate producerii de apă potabilă, modificată și completată de HG nr. 662 din 7 iulie 2005; HG nr. 567 din 26 aprilie 2006; HG nr. 210 din 28 februarie 2007.

❖ Directiva 2009/90/CE a Comisiei din 31 iulie 2009 de stabilire, în temeiul Directivei 2000/60/CE a Parlamentului European și a Consiliului, a specificațiilor tehnice pentru analiza chimică și monitorizarea stării apelor, publicată în Jurnalul Oficial al Uniunii Europene (JOUE) nr. L 201/36 din 1.08.2009.

- Ordin nr.31 din 13.01.2006 pentru aprobarea Manualului pentru modernizarea și dezvoltarea Sistemului de Monitoring Integrat al Apelor din România (SMIAR)

- ORDIN nr. 1940 din 20 iulie 2011 pentru aprobarea Programului de activități și de coordonare tehnico-științifică a programului de monitorizare a zonei naționale a Dunării

❖ Directiva 91/271/CEE privind epurarea apelor uzate urbane, amendată de Directiva 98/15/EC și de Regulamentul (CE) nr. 1882/2003 –*transpusă total*

- HG nr. 188 din 28 februarie 2002 pentru aprobarea unor norme privind condițiile de descărcare în mediul acvatic a apelor uzate – cu modificările și completările ulterioare ( HG 352 /2002 și HG 210/2007 și NTPA 001 și 002

- Ordin nr.163 din 15 februarie 2005 privind aprobarea Reglementării tehnice "Normativ pentru proiectarea construcțiilor și instalațiilor de epurare a apelor uzate orășenești - Partea a IV-a: treaptă de epurare avansată a apelor uzate", indicativ NP 107-04

❖ Directiva 2006/11/CE privind poluarea cauzată de anumite substanțe periculoase deversate în mediul acvatic al Comunității – transpusă total prin HG 351/2005

- OM nr. 245/2005 pentru aprobarea Metodologiei de evaluare a riscului substanțelor periculoase din listele I și II și al substanțelor prioritare/prioritar periculoase în mediul acvatic prin modelare matematică și a Metodologiei de evaluare a impactului substanțelor periculoase din listele I și II și al substanțelor prioritare/prioritar periculoase asupra mediului acvatic prin teste ecotoxicologice - alge verzi, dafnia, pești

- OM nr. 501/2003 privind aprobarea Regulamentului pentru întocmirea inventarului inițial al surselor de poluare pentru mediul acvatic și apele subterane.

❖ Directiva 2008/1/CE privind prevenirea și controlul integrat al poluării

- OUG nr. 152/2005 (MO nr. 1078/30.11.2005) privind prevenirea și controlul integrat al poluării , modificată și completată prin Legea nr. 84/2006

- LEGE nr. 84 din 5 aprilie 2006 pentru aprobarea Ordonanței de Urgență a Guvernului nr. 152/2005 privind prevenirea și controlul integrat al poluării

❖ Directiva 98/83/CE a Consiliului din 3 noiembrie 1998 privind calitatea apei destinate consumului uman

- Lege nr. 458 din 08/07/2002 privind calitatea apei potabile

- Lege nr.311 din 28 iunie 2004 pentru modificarea și completarea Legii nr. 458/2002 privind calitatea apei potabile

- HG.nr.662/2005 privind modificarea Hotărârii Guvernului nr.100/2002 pentru aprobarea Normelor de calitate pe care trebuie să le îndeplinească apele de suprafață utilizate pentru potabilizare și a Normativului privind metodele de măsurare și frecvența de prelevare și analiză a probelor din apele de suprafață destinate producerii de apă potabilă

❖ Directiva Parlamentului European și Consiliului 91/676/CEE privind protecția apelor împotriva poluării cauzate de nitrați proveniți din surse agricole

- ❖ Legea nr. 14/1995 pentru ratificarea Convenției privind cooperarea pentru protecția și utilizarea durabilă a fluviului Dunărea (Convenția pentru protecția fluviului Dunărea) semnată la Sofia la 29 iunie 1994
- ❖ Legea nr.30/1995 pentru ratificarea Convenției privind protecția și utilizarea cursurilor de apă transfrontiere și a lacurilor internaționale încheiată la Helsinki la 17 martie 1992

### **1.3. Indicatori de calitate pentru apele curgătoare de suprafață.**

#### **1.3.1. Introducere**

În funcție de mărimea lor, apele curgătoare de suprafață se împart în :

- (1 ) cursuri de apă periodice – torente,
- (2) cursuri de apă permanente naturale - izvoare, parâuri, râuri și fluvii, și
- (3) cursuri de apă permanente artificiale - canale. [14]

În Directiva Cadru a Apei, râul este definit ca „*un corp de apă interioară care curge în cea mai mare parte la suprafață terenului dar care poate curge și subteran într-o anumită parte a cursului*”, iar "Corp de apă de suprafață" înseamnă „*un element distinct și important de apă de suprafață, cum ar fi: un lac natural, lac artificial, un curent, râu sau canal, sau o parte a unui curent, râu sau canal, apă tranzitorie sau o fâșie de apă costieră.*”

Denumite și ape dulci de suprafață, aceste categorii de apă diferă între ele prin variația debitelor, a conținutului de substanțe dizolvate sau în suspensie, precum și prin variabilitatea speciilor de floră și faună existentă în fiecare ecosistem în parte.[14, 51]

Caracteristica lor comună, însă, este probabilitatea destul de ridicată de poluare sau de afectare a parametrilor pe o anumită perioadă de timp, prin influența factorilor antropici și naturali.

În același timp au și capacitatea de a se autopurifica. [22]

În funcție de indicatorii fizico-chimici, de elementele biologice (fitoplacton; fitobentos; macrozoobentos; macrofite/angiosperme; pești) caracteristicile hidromorfologice și conținutul de poluanți specifici ai apelor, au fost stabilite 5 stări ecologice ale ecosistemelor acvatice naturale: foarte bună (I), bună (II), moderată (III), slabă (IV) și proastă (V), și trei stări ecologice pentru ecosistemele acvatice artificiale sau modificate ireversibil: potențialul ecologic foarte bun (E), bun (B), sau moderat (M) . [52]

Potrivit Ordinului 161/2006 starea chimică bună *”se atinge în cazul în care toți indicatorii de calitate care caracterizează starea chimică se înscriu în standardele de calitate pentru apă , sediment sau biota”*.

De asemenea se specifică, în același document legislativ, că elementele care fac parte din grupa "Salinitate"(calciu, magneziu, sodiu, potasiu) reprezintă substanțe de origine naturală și nu indică poluare.

În cazul în care se constată că „*poluarea chimică este responsabilă pentru deteriorarea stării ecologice*”, sunt necesare măsuri de intervenție în vederea stabilirii poluantului, a izolării și a eliminării acestuia, în scopul reducerii impactului asupra cursului de apă .

### 1.3.2. Indicatori de calitate a apelor curgătoare

În tabelul 2 sunt redați indicatorii de calitate fizică, fizico-chimică și biologică, necesari a fi evaluați în vederea stabilirii stării ecologice a apelor de suprafață .

Tabelul 2. Indicatori de calitate ai apelor curgătoare [52]

Nr. Crt.	Indicatorul de calitate	Unitatea de măsură	Clasa de calitate				
			I	II	III	IV	V
Regim termic și acidifiere							
1.	Temperatura	°C	nu se normează				
2	pH	unit.pH	6,5 - 8,5				
Regimul oxigenului							
1	Oxigen dizolvat	mg O <sub>2</sub> /l	9	7	5	4	>4
2	CBO <sub>5</sub>	mg O <sub>2</sub> /l	3	5	7	20	>20
3	CCO-Mn	mg O <sub>2</sub> /l	5	10	20	50	>50
4	CCO-Cr	mg O <sub>2</sub> /l	10	25	50	125	>125
Nutrienți							
1	Amoniu (N-NH <sub>4</sub> )	mgN/l	0,4	0,8	1,2	3,2	>3,2
2	Azitiți (N-NO <sub>2</sub> )	mgN/l	0,01	0,03	0,06	0,3	>0,3
3	Azotați (N-NO <sub>3</sub> )	mgN/l	1	3	5,6	11,2	>11,2
4	Azot total	mgN/l	1,5	7	12	16	>16
5	Ortofosfați (P-PO <sub>4</sub> )	mg P/l	0,05	0,1	0,2	0,5	>0,5
6	Fosfor total (P)	mg P/l	0,15	0,4	0,75	1,2	>1,2
7	Clorofila „a”	μg/l	25	50	100	250	>250
Salinitate							
1	Conductivitate	μs/cm	-	-	-	-	-
2	Reziduu filtrabil uscat la 105°C	mg/l	500	700	1000	1300	>1300
3	Cloruri (Cl)	mg/l	25	50	250	300	>300
4	Sulfați (SO <sub>4</sub> )	mg/l	60	120	250	300	>300
5	Calciu (Ca)	mg/l	50	100	200	300	>300
6	Magneziu (Mg)	mg/l	12	50	100	200	>200
7	Sodiu (Na)	mg/l	25	50	100	200	>200
Poluanți toxici specifici de origine naturala							
1	Crom total (Cr <sup>3+</sup> + Cr <sup>6+</sup> )	g/l	25	50	100	250	>250
2	Cupru (Cu)	g/l	20	30	50	100	>100
3	Zinc (Zn)	g/l	100	200	500	1000	>1000
4	Arsen (As)	g/l	10	20	50	100	>100
5	Bariu (Ba)	mg/l	0,05	0,1	0,5	1	>1
6	Seleniu (Se)	g/l	1	2	5	10	>10
7	Cobalt (Co)	g/l	10	20	50	100	>100
8	Plumb (Pb)	g/l	5	10	25	50	>50
9	Cadmiu (Cd)	g/l	0,5	1	2	5	>5
10	Fier total (Fe <sup>2+</sup> + Fe <sup>3+</sup> )	mg/l	0,3	0,5	1	2	>2
11	Mercur (Hg)	g/l	0,1	0,3	0,5	1	>1

12	Mangan total (Mn <sup>2+</sup> +Mn <sup>3+</sup> )	mg/l	0,05	0,1	0,3	1	>1
----	--	------	------	-----	-----	---	----

- Continuare tabel 2-

Nr. Crt.	Indicatorul de calitate	Unitatea de măsură	Clasa de calitate				
			I	II	III	IV	V
13	Nichel	g/l	10	25	50	100	>100
Alți indicatori chimici relevanti							
1	Fenoli totali	g/l	1	5	20	50	>50
2	Detergenți anionici activi	g/l	100	200	300	500	>500
3	AOX	g/l	10	50	100	250	>250

În funcție de valorile determinate pentru indicatorii de calitate ai unei ape curgătoare, aceasta poate fi încadrată într-una din clasele de calitate.

### 1.3.3. Metode de măsurare a indicatorilor de calitate.

Metodele de măsurare utilizate pentru evaluarea indicatorilor de calitate ai unui curs de apă de suprafață sunt redată în tabelul 3.

Tabelul 3. Metode de măsurare ai indicatorilor de calitate [53]

Nr. crt	Indicatori de calitate	Limita de detectie	Metoda de măsurare
1.	pH	-	Electrometrie -măsurare în situ la prelevare, fără pretatarea probelor
2.	Materii în suspensie	-	-Filtrare prin filtru cu membrană de 0,45μm, uscare la 105°C și cântărire - centrifugare cel puțin 5 min. cu o accelerație medie de 2.800-3.200) uscare la 105°C și cântărire
3.	Temperatura	-	Termometrie -măsurare în situ la prelevare, fără pretatarea probelor
4.	Conductivitate la 20°C	-	Electrometrie
5.	Consumul biochimic de oxigen CBO <sub>5</sub>	2	-Determinarea oxigenului dizolvat înainte și după 5 zile de incubare la temp.20°C, la întuneric
6.	Consumul chimic de oxigen (CCO)	15	-metoda cu dicromat de potasiu
7.	Fier dizolvat	0,02	- Spectrofotometrie de absorbție atomică după filtrare prin membrană de 0,45μm - Spectrofotometrie de absorbție moleculară după filtrare prin membrană de 0,45μm

- Continuare tabel 3-

Nr. crt	Indicatori de calitate	Limita de detectie	Metoda de măsurare
8.	Mangan	0,01 – pt ape din cat.I	- Spectrofotometrie de absorbție atomică
		0,02 –pt.ape de cat.II și III	- Spectrofotometrie de absorbție moleculară
9.	Cupru	0,005	- Spectrofotometrie de absorbție atomică -polarografie
		0,02-pt ape de cat.III	-Spectrofotometrie de absorbție atomică -polarografie -Spectrofotometriedeabsorbție moleculară
10.	Zinc	0,01-pt ape din cat.I	- Spectrofotometrie de absorbție atomică
		0,02	- Spectrofotometrie de absorbție moleculară
11.	Cobalt		- Spectrofotometrie de absorbție atomică
12.	Nichel		- Spectrofotometrie de absorbție atomică
13.	Arsen	0,002 –pt ape din cat.I	- Spectrofotometrie de absorbție atomică
14.	Cadmiu	0,0002	- Spectrofotometrie de absorbție atomică
15.	Crom total	0,01	- Spectrofotometrie de absorbție atomică -Spectrofotometrie de absorbție moleculară
16.	Plumb	0,01	- Spectrofotometrie de absorbție atomică - polarografie
17.	Mercur	0,0001	- Spectrofotometrie de absorbție atomică fără flacăra (vaporizare la rece)

Prin intermediul acestor indicatori se oferă informații asupra stării ecologice a apelor, precum și asupra caracteristicilor principale ale mediului și ale schimbărilor acestuia.

O alegere bună a indicatorilor reprezentativi pentru evaluarea stării mediului oferă informații deosebit de utile atât factorilor decizionali, cât și populației .

## 1.4. Considerații generale referitoare la fluviul Dunărea

### 1.4.1. Caracteristici geografice și morfologice

Fluviul Dunărea, în lungime totală de 2857 km, este al doilea fluviu ca mărime după Volga, din Europa.

Dunărea izvorăște din munții Pădurea Neagră din Germania, prin cele 2 izvoare Brege și Brigach ce se unesc în orasul Donaueschingen și curge pe direcția est - vest, înspre Marea Neagră, formând la vărsare, Delta Dunării [10, 54]

Spre deosebire de fluviul Volga, care străbate numai teritoriul Rusiei, Dunărea traversează 10 țări europene (Germania, Austria, Slovacia, Ungaria, Croația, Serbia, România, Bulgaria, Moldova și Ucraina ). [10]

Bazinul hidrografic al Dunării, în suprafață de 801,463 km<sup>2</sup>, cuprinde apele din încă 9 țări : Macedonia, Albania, Muntenegru, Bosnia-Herzegovina, Italia, Slovenia, Elvetia, Cehia și Polonia.[10, 55].

Din totalul suprafeței bazinului hidrografic al Dunării, România deține cea mai mare suprafață, în proporție de 29,9 %, cu o lungime a cursului Dunării de 1071 km, de la Baziaș (intrarea în România) până în Delta Dunării (a doua mare zonă umedă din Europa ).[55] .

Dintre cei 120 de afluenți principali ai Dunării, 34 sunt navigabili. [11] .

Din punct de vedere morfologic Dunărea trece prin variate forme de relief : regiuni montane, unități de câmpie, văi și defilee.

Bazinul hidrografic al Dunării este împărțit în trei sub-regiuni:

- Bazinul superior sau alpin, cu o lungime de 1060 km, cuprins între izvoare și Bratislava, în care apele Dunării ating o viteză de curgere ridicată, de 8-9 km/h, datorită reliefului muntos pe care îl străbate;
- Bazinul Mijlociu sau panonic, cuprins între Bratislava și Baziaș, având o lungime de 722 km, în care apele au un regim de curgere mai lent, aproape la jumătate din viteza din partea superioară a Dunării, datorită lărgirii albiei; și
- Bazinul Inferior, sau pontic, care se suprapune, în mare parte peste teritoriul României, fiind situat între Baziaș și vărsare. [10,56].

După zona Porților de Fier fluviul traversează zone joase și largi, încetinind considerabil viteza de curgere.[10,57] .

Pe cursul Dunării sunt întâlnite doar două sectoare înguste, numite chei sau defilee: unul la Visegrad-Ungaria și altul la Cazane-Portile de Fier, România.

Pe teritoriul României fluviul Dunărea ocupa 29 % din totalul bazinului său hidrografic, având o lungime totală de 1071 km, însemnând aproape o treime din tot parcursul său .

În fig.1 este prezentată harta cursului principal al Dunării, de la izvoare până la vărsare în Marea Neagră

În România, Dunărea intră în dreptul localității Baziaș, la 1071 km și se varsă la km zero, în dreptul localității Sulina, făcând granițe cu Serbia pe o distanță de 235,5 km, cu Bulgaria pe 469,5 km, Republica Moldova pe 0,6 km și Ucraina pe 53,9 km.[ 10, 56]



Fig.1 Harta cursului principal al Dunării [56]

Cel mai impunător și spectaculos defileu al Dunării, în lungime de peste 40 km, se întâlnește în România, în sectorul Carpatic al fluviului, în zona Cazane – Porțile de Fier.

De-a lungul defileului, Dunărea este străjuită de pereți calcaroși înalți până la 200-300m, care coboară până la 50 m sub nivelul apei [11]. Aceasta zonă numită și "Cataractele de la Porțile de Fier" a constituit, înainte de construcția barajului hidrocentralei Porțile de Fier, cel mai dificil sector pentru navigație.

Datorită îngustării albiei fluviului, în această zonă predomină procesele de eroziune și transport, iar datorită accelerării vitezei de curgere a apei, se întâlnesc chiar fenomene de subsăpare. [58]

#### 1.4.2. Clima în bazinul hidrografic

Datorită întinderii sale și a diversității formelor de relief pe care le străbate, fluviul Dunărea are un regim hidrologic complex, caracterizat prin trei tipuri de climate, cu caracteristici diferite .

În bazinul superior și cel mijlociu al Dunării, în zona munților Alpi și a munților Dinarici, sunt înregistrate cele mai ridicate cantități de precipitații, aproximativ 2000 mm/an .

Pe acest tronson debitele medii ale Dunării cresc de la 580 mc/s, înainte de confluența cu râul Inn pe teritoriul Germaniei, până la 5485 mc/s în dreptul localității Orșova, România [57].

În lunile de vară, când zăpezile și ghețarii din munții Alpi se topesc, debitele cresc considerabil. În bazinul mijlociu, un maxim al debitelor de apă sunt atinse în lunile aprilie și iunie. [56]. Perioadele cu nivele scăzute ale debitelor încep cu luna octombrie.

În cursul inferior al Dunării cantitatea de precipitații este mult mai redusă, deoarece dispăre complet influența climatului alpin, iar debitele medii anuale ajung, la intrarea în Delta Dunării, să înregistreze 6478 mc/s. [57].

Conform statisticilor din ultimii ani, au devenit tot mai frecvente cazurile extreme de viituri, când debitele Dunării au ajuns să depășească 11.000 mc/s la Baziaș pe teritoriul României, în 2010, dar și al perioadelor de secetă, când debitele sunt mult sub media multianuală, atingând în octombrie 2011 un prag minim de 2400 mc/s. [59].

#### 1.4.3. Rețeaua hidrografică a fluviului Dunărea.

Rețeaua hidrografică a Dunării este diferită în cele 3 sectoare ale sale.

În cursul superior, Dunărea primește ca afluenți râurile ce străbat munții Alpi: Iller, Lech, Isar, Inn, Traun, Enns. Dintre toți acești afluenți râul Inn este cel mai important. În dreptul localității Passau, la confluența cu Dunărea, râul Inn aduce un aport de apă de 735 mc/s, mai mare decât debitul Dunării în acel loc ( 580 mc/s) [57].

Debitele maxime de apă asigurate de afluenții din partea dreaptă a fluviului se ridică la 4000 mc/s în lunile de vară, furnizând aproape 86,24% [57] din cantitatea totală pe care o primește Dunărea pe acest sector .

În cursul mijlociu, de la Bratislava până la Baziaș, Dunărea primește pe partea stângă afluenți din munții Tatra (Vah, Hron și Ipoly), râul Morava, care străbate Republica Cehă, Austria și Slovakia și râul Tisa, cel mai lung afluent al Dunării (966 km)[10] care drenează apele din 5 țări (Slovenia, Ucraina, Ungaria, România, Serbia).

Pe partea dreaptă Dunărea are ca afluenți râurile Raba și Sio în Ungaria, Velika Morava în Serbia, precum și râurile Drava și Sava, care izvorăsc din sud estul munților Alpi și care contribuie cu debite foarte mari de apă, mai ales primăvara datorită topirii zăpezilor din zona muntoasă. În ierarhia afluenților Dunării Drava este al patrulea ca lungime (719 km) și străbate Austria, Slovenia și Croația, formând granița dintre Croația și Ungaria. Pe cursul superior al râului Drava, înainte de confluența cu râul Mura, s-au construit peste 20 de baraje în scopul valorificării potențialului hidroenergetic al râului.[10]

Râul Sava are cea mai mare deversare de apă în Dunăre față de oricare alt afluent, fiind considerat al doilea după mărimea bazinului său hidrografic (95,419 km<sup>2</sup>) [10]. Izvorăște din vestul Sloveniei și traversează Croația, formând apoi granița între Croația și Bosnia și Herzegovina. Se varsă în Dunăre la Belgrad, pe teritoriul Serbiei. Ceea ce este caracteristic râului Sava este faptul că beneficiază de cele mai eficiente sisteme de control al inundațiilor, din toată Europa, fiind un adevărat model internațional pentru toate administrațiile bazinale preocupate de managementul inundațiilor.[10]

Pe cursul inferior al Dunării, de la intrarea în țară la Baziaș și până la Marea Neagră, cel mai mare aport de apă îl aduc afluenții din stânga, în proporție de 85 % și anume Jiul, Oltul, Siretul și Prutul. Împreună cu afluenții din dreapta, Iskar și Yantra din Bulgaria și Timok din Serbia, au o contribuție modestă la creșterea debitului Dunării pe acest sector. [56]

Pe finalul cursului inferior Dunărea se împarte în trei ramuri principale ( Chilia, Sulina și Sf.Gheorghe) în apropierea orașului Tulcea, la 80 km de Marea Neagră. Aici se formează Delta Dunării care se întinde pe o suprafață de 4 178 km<sup>2</sup>, din care 3510 km<sup>2</sup> sunt pe teritoriul României și restul pe teritoriul Ucrainei.[60]



#### 1.4.4. **Activitățile antropice cu impact asupra fluviului Dunărea**

##### 1.4.4.1. **Așezările umane**

În bazinul hidrografic al fluviului Dunărea își desfășoară activitatea peste 83 de milioane de oameni din cele 19 țări riverane. [10]

Principalele probleme de poluare, care afectează ecosistemul bazinului Dunării, sunt descărcările excesive de nutrienți proveniți din agricultură, de substanțe organice provenite din tratarea ineficientă a apelor uzate orășenești, precum și substanțele periculoase generate în urma activităților industriale.

Fluviul Dunărea străbate 4 mari capitale : Viena în Austria, Bratislava în Slovacia, Budapesta în Ungaria și Belgrad în Serbia, care împreună cu toate celelalte localități riverane contribuie în proporție de 60 % [10] la descărcările de ape uzate . în mare parte acestea sunt insuficient epurate sau chiar neepurate.

O atenție deosebită trebuie acordată construirii de noi stații de epurare cu treaptă terțiară, a îmbunătățirii eficienței de epurare a stațiilor existente, a extinderii rețelelor de canalizare, precum și a prevenirii poluării apelor generate de depozitele de deșeuri municipale.

##### 1.4.4.2. **Industria - poluări accidentale ale fluviului Dunărea**

Poluarea cauzată de sectorul industrial variază în funcție de gradul de dezvoltare industrială a fiecărei țări riverane Dunării.

Industria produselor chimice, industria alimentară, prelucrarea celulozei și hârtiei, șantierele navale, exploatarea miniere, construcția de hidrocentrale, transporturile navale de mărfuri și persoane, terminalele petroliere sunt câțiva din principalii poluatori industriali ai Dunării.

Tendința de valorificare a potențialului energetic al Dunării a condus la construcția numeroaselor hidrocentrale.

Cel mai mare proiect hidroenergetic este cel de la Porțile de Fier - Djerdap, construit în comun de România și Serbia.

Aceste construcții hidrotehnice, pe lângă avantajele producerii energiei electrice, aduc însă modificări în regimul de curgere al apei, precum și în transportul de sedimente (În amonte de baraje sedimentele trebuie dragate pentru a putea menține adâncimea râului, iar în aval nu mai sunt suficiente pentru a asigura stabilitatea albiei) . [61].

În plus, activitatea barajelor poate conduce la poluări accidentale cu produse petroliere sau ulei de turbine [62]. Pe de altă parte barajele contribuie la reținerea, în lacurile de acumulare, a aluviunilor cu conținut mare de metale grele provenite din exploatarea miniere.[10]

Impactul negativ al exploatărilor miniere asupra mediului acvatic este cu atât mai mare cu cât tehnologia de extracție și prelucrare a minereurilor este mai puțin avansată. Reziduurile solide din haldele de steril, numărul haldelor și al iazurilor de decantare, instabilitatea haldelor (determinată de fenomenele alternative de îngheț-dezgheț și antrenarea sterilului prin precipitații [45]) precum și apele de mină încărcate cu suspensii și săruri metalice, constituie o adevărată amenințare pentru cursul Fluviului Dunărea.

Cele mai frecvente cazuri de poluare accidentală a fluviului Dunărea sunt poluările cu produse petroliere, cât și cele rezultate din activitățile miniere.[55, 63]

Poluarea cu produse petroliere este cauzată atât de navele care tranzitează apele Dunării, de reparațiile și intervențiile la ecluzele hidrocentralelor, cât și de deversările accidentale de la instalațiile de transfer ale terminalelor petroliere, cum a fost cazul Combinatului Petrolier de la Prahovo, Serbia, din octombrie 2006. [55]

Relativ recente sunt și poluările accidentale ale apelor Dunării: din ianuarie 2000 de către SC Aurul SA Baia Mare, datorate ruperii digului de la iazul de decantare a sterilului de la extracția aurului; poluarea din martie 2000 produsă la SM Baia Borșa, datorată străpungerii iazului de decantare de la exploatarea minereurilor neferoase polimetalice, iar mai recent, poluarea din Ungaria din octombrie 2010, produsă ca urmare a spargerii batalului de stocare a reziduurilor chimice de la fabrica de prelucrare a aluminiului.[64]

#### 1.4.4.3. **Agricultura**

În bazinul mijlociu și cel inferior al Dunării se găsesc cele mai fertile terenuri, intens folosite pentru culturile agricole și implicit pentru creșterea animalelor.

Utilizarea irațională a produselor chimice pentru fertilizarea terenurilor, a pesticidelor pentru combaterea dăunătorilor în agricultură, dar și efluenții proveniți de la fermele de creștere intensivă a porcilor și păsărilor, constituie principalele surse de poluare cu nutrienți (în special azot și fosfor) dar și cu metale grele a apelor Dunării. [10]

Mai multe zone umede au fost drenate și transformate în terenuri agricole, iar altele, datorită practicilor necorespunzătoare, au suferit procese de eroziune.[10]

Pentru a se putea reduce încărcarea cu poluanți (produși organici persistenti, metale grele) a apelor Dunării și implicit a Mării Negre au fost adoptate măsuri ce vizează punerea în aplicare a bunelor practice agricole, utilizarea rațională a pesticidelor și îngrășămintelor, depozitarea corespunzătoare a gunoiului de grajd, tratarea eficientă a apelor provenite din sectorul zootehnic, modernizarea sistemelor de irigații și drenare, precum și restaurarea zonelor umede.[10, 47]

#### 1.4.4.4. **Navigația**

De-a lungul timpului multe din cursurile naturale ale râurilor din bazinul Dunării au fost schimbate, mai ales în vederea producerii de energie electrică, apărarea împotriva inundațiilor sau îmbunătățirea navigației. [10]

Orașe ca Izmail ( Ucraina), Galati, Brăila și Constanța ( România), Ruse ( Bulgaria), Belgrad (Serbia), Budapesta (Ungaria), Bratislava (Slovacia), Viena (Austria) și Regensburg (Germania) au devenit cele mai importante porturi Dunărene, unde s-au dezvoltat intense activități de transport de mărfuri și persoane. [56]

Prin dragarea și construirea unor canale pentru interconectarea mai multor căi navigabile (canalul Dunăre - Marea Neagră și canalul Main - Dunăre, care face legătura cu Rhin și apoi cu Marea Nordului[56] s-a îmbunătățit foarte mult navigația pe fluviul Dunărea.

Concomitent cu această dezvoltare au apărut însă și fenomenele de poluare a apelor cu produse petroliere utilizate drept combustibil, cu ape de santină sau chiar cu tone întregi de marfă transportată, cum a fost cazul barjei bulgărești care a deversat în Dunăre 11 600 tone minereu de fier, în martie 2009.[65]

Pentru a promova o navigație durabilă pe fluviul Dunărea și pe afluenții săi, s-a adoptat în 2007 " Declarația comună privind navigația interioară și de durabilitate ecologică în bazinul Dunării"

#### 1.4.4.5. **Convenții și Organisme internaționale pentru protecția fluviului Dunărea.**

Numeroasele probleme de mediu cauzate de activitățile umane desfășurate de-a lungul fluviului Dunărea dar și de factorii naturali (inundații, alunecări de teren) au determinat necesitatea adoptării unei Convenții de cooperare pentru protecția fluviului Dunărea, dar și a formării unei Comisii Internaționale pentru Protecția Fluviului Dunărea (ICPDR - Internațional Commission for the Protection of the Danube River).

ICPDR este un organism transnațional format din reprezentanți ai tuturor țărilor semnatare ale Convenției de Protecția a Fluviului Dunărea, din bazinul hidrografic al Dunării.

Din 1998 de când a fost înființată, Comisia a avut ca scop punerea în aplicare a Directivei europene pentru protecția surselor de apă, denumită Directiva Cadru a Apei, promovarea de politici, acorduri, priorități comune și strategii pentru îmbunătățirea calității apelor Dunării și a afluenților săi. [10]

Pentru ducerea la îndeplinire a obiectivelor fixate au fost înființate subcomisii de cooperare la nivelul bazinelor hidrografice ale râurilor importante : Tisa, Sava, Drava

În 2002 s-a semnat de către Slovenia, Croația, Bosnia și Herțegovina, Serbia și Muntenegru, Protocolul Internațional pentru protecția râului Sava, menit să promoveze cooperarea regională în cadrul bazinului, în domeniul navigației, dezvoltării economice, managementului apei și protecției mediului.[10]

În 2004 miniștrii celor 5 țări riverane râului Tisa ( Slovacia, Ucraina, Ungaria, România și Serbia) au semnat un Memorandum de înțelegere, în vederea elaborării unui Plan de Management al râului, care să integreze toate problemele legate de calitatea și cantitatea apei, a solului, inundații și secetă . [10]

În 2008 a fost semnată Declarația comună privind managementul apei, protecția împotriva inundațiilor, utilizarea hidroenergiei, a naturii și biodiversității bazinului râului Drava.[10]

În 1985 a fost semnată de către toate țările Dunărene, Declarația de la București privind managementul apelor fluviului Dunărea și al afluenților săi, iar din 1988 a fost pus în funcțiune primul sistem de monitoring transnațional al Dunării.

Din această primă rețea de monitorizare făceau parte Germania, Austria, Cehoslovacia, Ungaria, Yugoslavia, Bulgaria, România și URSS. [27]

În 1991 țările Dunărene și unele organizații neguvernamentale au inițiat un Program de Mediu pentru bazinul hidrografic al Dunării, iar în 1994 a fost semnată Convenția pentru Protecția fluviului Dunărea, ca o extindere a activității desfășurate prin Declarația de la București. [27]

Din 1996 a fost înființată a doua rețea de monitorizare a calității apelor Dunării, Rețeaua Trans Națională de Monitorizare (TNMN), cu 79 de stații de control (care funcționează și în prezent), cu participarea tuturor statelor Dunărene.[10]

În ultimii 25 de ani s-au făcut numeroase expediții pe Dunăre, între care și cea condusă de Cousteau în 1992 și Burgund Survey în 1998. [10]

Sub coordonarea ICPDR s-au încheiat cu succes cele două expediții Joint Danube Survey 1( JDS 1) în 2001 și Joint Danube Survey 2 (JDS 2) în 2007, prin care s-a monitorizat în întregime fluviul Dunărea, din punct de vedere fizico-chimic și biologic și s-a creat o importantă bază de date.

## 1.5. Caracterizarea și proprietățile fizico-chimice ale apei din fluviul Dunărea.

Odată cu dezvoltarea economică și socială a zonelor riverane fluviului și a intensificării fenomenului de poluare, a devenit imperios necesară monitorizarea calităților apelor Dunării.

Directiva Cadru a Apei 2000/60/EC impune statelor membre ale Uniunii Europene, să asigure monitorizarea apelor de suprafață în vederea stabilirii stării ecologice și chimice a acestora.

În vederea stabilirii stării chimice a apelor de suprafață se impune evaluarea indicatorilor fizico-chimici generali: temperatura apei, pH, gradul de oxigenare al apei, starea acidifierii apei, starea nutrienților, precum și a indicatorilor specifici-toxici, între care se număra și **metalele grele**, identificate ca fiind evacuate în cursul de apă de suprafață.

### 1.5.1. Proprietăți fizico-chimice generale ale apelor din bazinul hidrografic al Dunării.

#### 1.5.1.1. Temperatura - variația multianuală de-a lungul fluviului

Din datele înregistrate de TNMN în anul 2001, comparativ cu anul 2006, se constată că temperatura apei nu variază semnificativ de la un an la altul.

În tabelul 4 au fost sintetizate rezultatele monitorizării fluviului Dunărea din anul 2001 și 2006 și redate valorile medii ale temperaturilor, pe cele trei sectoare ale fluviului.

Tabelul 4. Valori comparative ale variației temperaturii de-a lungul fluviului Dunărea [66]

An de monitorizare	2001			2006			
	Localizare	Curs superior	Curs mijlociu	Curs inferior	Curs superior	Curs mijlociu	Curs inferior
Km fluviali		2857-1869	1869-1071	1071-0	2857-1869	1869-1071	1071-0
Temperatura min.medie [°C]		2,58	1,93	1,43	0,78	0,72	1,5
Temperatura max.medie [°C]		19,54	23,4	27,25	18,1	25,51	26,75

Variații mai mari de temperatură de observă în cursul mijlociu și inferior, datorită condițiilor de climă schimbătoare, dar și datorită descărcărilor de apă ale afluenților, cu debite variabile în funcție de anotimp.[67]

#### 1.5.1.2. pH-ul- variația multianuală de-a lungul fluviului

Domeniul recomandat de Directiva Cadru a Apei, pentru variația pH-ului este cuprins între 6,5 și 8,5 unități de pH.

Concentrația ionilor de hidrogen din apă (pH-ul) oferă indicații asupra capacității de reactivitate a apei și disponibilitatea formării de compuși chimici.[17] .

Valori ale pH-ului situate în afara intervalului recomandat atrag atenția asupra poluării apei.

Valori mici ale pH-ului apei determină o creștere a mobilității metalelor grele.

O scădere a pH-ului la nivelul sedimentelor, conduce la resolubilizarea metalelor grele și implicit la creșterea concentrației acestora în apă.[17]

În cazul fluviului Dunărea se poate observa din tabelul 5 și din fig.2, că pH-ul apei în cursul superior este relativ constant.

Apele din acest sector se încadrează în clasa a II a de calitate[66] .

Tabelul 5. Variația multianuală a pH-ului în lungul fluviului Dunărea [66]

An de monitorizare	2001			2006		
Localizare	Curs superior	Curs mijlociu	Curs inferior	Curs superior	Curs mijlociu	Curs inferior
Km fluviali	2857-1869	1869-1071	1071-0	2857-1869	1869-1071	1071-0
pH min.medie	7,96	7,72	7,31	7,98	7,82	7,26
pH max.med	8,34	8,5	8,31	8,4	8,45	8,31

În fig.2 este redată variația pH-ului în bazinul hidrografic al Dunării, de-a lungul anilor 2001 și 2006.

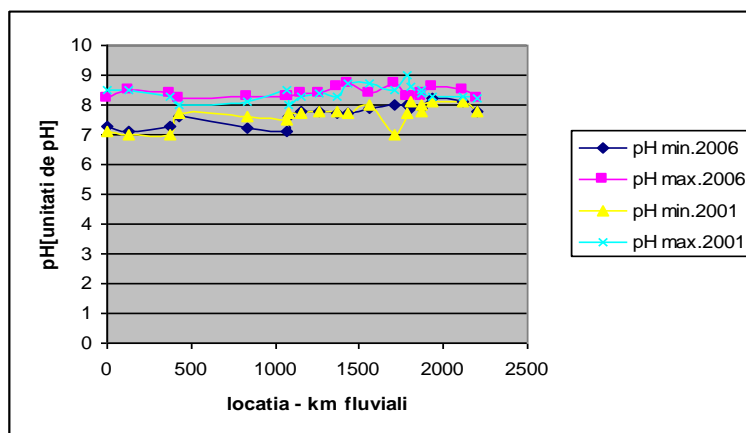


Fig.2 Variația multianuală a pH-ului în bazinul hidrografic al Dunării

O fluctuație mai mare a pH-ului pe cursul inferior se poate datora încărcării cu poluanți a afluenților care se descarcă în Dunăre, în amonte de acest sector, cât și pe acest sector.

### 1.5.1.3. Oxigenul dizolvat- variația multianuală de-a lungul fluviului

Conținutul de oxigen dizolvat din apă este un indicator foarte important, deoarece condiționează existența vieții în mediul acvatic [17] fiind absolut necesar în procesele de autoepurare a apei. [37] .

O concentrație scăzută de oxigen dizolvat în apă, reflectă existența unei concentrații mari de substanțe poluante de natură organică, care necesită oxidare.

În tabelul 6 au fost redată detaliat valorile concentrațiilor de oxigen dizolvat în apa Dunării, pentru a se putea observa că a existat, la nivelul anului 2001 o scădere bruscă a valorii acestui indicator pe cursul mijlociu al Dunării, după confluența cu râurile Drava și Sava.

Aceleași valori scăzute au fost regăsite și pe cursul inferior, ceea ce denotă o încărcătură organică mare a afluenților Dunării, explicabilă la nivelul anului 2001 prin lipsa stațiilor de epurare a apelor uzate orășenești.

Tabelul 6. Variația oxigenului dizolvat de-a lungul fluviului Dunărea[66]

Anul	2001			2006		
	Oxigen diz.min [mg/l]	Oxigen diz.max [mg/l]	Incadrare în clasa de calitate	Oxigen diz.min [mg/l]	Oxigen diz.max [mg/l]	Incadrare în clasa de calitate
Jochenstein 2204	9,1	13,1	I	7,9	13,6	I
Asten 2120	9,2	13,3	I	9	14	I
Viena 1935	8,8	13	I	9,1	13,9	I
Upstream Morava 1874	8,5	12,8	I	8,6	13,5	I
Bratislava 1869	8,2	12,3	I	7,6	14,1	I
Medve 1806	8,9	12,5	I	8,1	15,1	I
Komarom 1786	7,5	13,2	I	7,5	14,7	I
Szob 1708	7,8	13	I	8,3	12,2	I
Dunafoldvar 1560	7,6	13,9	I	8,2	14	I
Batina 1429	8,5	12,9	I	5,7	12,5	II
Bogojevo( aval Drava) 1367	7,7	12,8	I	8	13,3	I
Novi Sad 1258	5,6	12,6	I	6,5	14,3	I
Pancevo ( aval Sava) 1154	6,8	12,7	II	6	12,5	II
Baziaș (aval Velika Morava) 1071	4,8	11,4	III	7,1	14,4	I

- Continuare tabel 6-

Pristol (aval Timok) 834	5,1	11,5	III	5,9	14	II
Pristol (aval Timok) 834	5,1	11,5	III	5,9	14	II
confluența Arges 432	5,1	11,1	III	6,2	13	II
Silistra 375	6,9	11,2	I	7,9	12,5	I
Chilia(aval Siret și Prut) 132	6,2	15,2	I	5,1	11,5	II
Sulina 0	6,2	11,9	II	6,7	14,5	I

În fig.3 au fost reprezentate grafic valorile multianuale ale oxigenului dizolvat, prezentate în tabelul 6 .

Prin analizarea tabelului 6 și a fig.3, se observă că din anul 2006 s-a înregistrat o îmbunătățire a parametrilor oxigenului dizolvat, fapt care se reflectă și prin încadrarea apelor Dunării în clasa de calitate I și II.

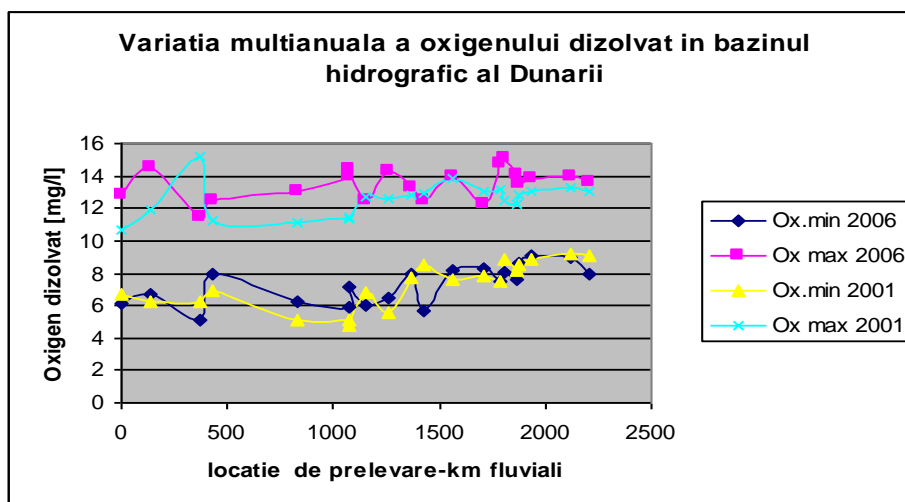


Fig.3 Variația multianuală a oxigenului dizolvat

Valorile mai mari ale oxigenului dizolvat din apă se regăsesc pe sectoarele în care viteza de curgere a apei este mai intensă, având loc procesele de reaerare a apei.

#### 1.5.1.4. Alcalinitatea- variația multianuală de-a lungul fluviului

Alcalinitatea reprezintă capacitatea apei de a reduce aciditatea determinată de absorbția în apă a dioxidului de carbon din atmosferă și a acizilor minerali.

Alcalinitatea este dată de conținutul de ioni bicarbonat, carbonat și hidroxil din apă [17]

Apele cu un nivel ridicat de alcalinitate pot provoca grave prejudicii ecosistemelor acvatice[14], făcându-le improprie utilizării industriale.

Alcalinitatea apelor fluviului Dunărea variază într-o plajă restrânsă de valori, cuprinsă între un minim de 2 mmol/l și un maxim de 4,5 mmol/l, conform datelor de monitorizare din TNMN 2001 și un minim de 2,2 mmol/l și un maxim de 4,7 mmol/l în 2006. [66]

În tabelul 7 este prezentată media valorilor minime și maxime ale alcalinității pe cele trei sectoare ale Dunării

Tabelul 7. Variația multianuală a alcalinității apei fluviului Dunărea.[66]

An de monitorizare	2001			2006		
Localizare	Curs superior	Curs mijlociu	Curs inferior	Curs superior	Curs mijlociu	Curs inferior
Km fluviali	2857-1869	1869-1071	1071-0	2857-1869	1869-1071	1071-0
Alcalinitate min [mmol/l]	2,3	2,28	2,53	2,5	2,5	2,73
Alcalinitate max. [mmol/l]	3,68	3,82	3,75	3,92	4,22	4,03

Se observă o creștere a valorilor alcalinității apei în 2006 față de 2001, justificată prin dezvoltarea multor activități industriale, concomitent cu creșterea cantităților de ape uzate deversate în fluviul Dunărea.

#### 1.5.1.5. Conductivitatea– variația multianuală de-a lungul fluviului

Conductivitatea apei este indicatorul care reprezintă concentrația totală a sărurilor dizolvate din apă . [68].

O creștere a valorii conductivității apei indică o creștere a concentrațiilor de substanțe dizolvate în apă [69], printre acestea numărându-se și metalele grele în formă dizolvată ( formă ionică).

În tabelul 8 este redată variația conductivității apelor fluviului Dunărea, corespunzător anilor 2001 și 2006.



Tabelul 8. Valori medii multianuale ale conductivității apei Dunării[66]

An de monitorizare	2001			2006		
Localizare	Curs superior	Curs mijlociu	Curs inferior	Curs superior	Curs mijlociu	Curs inferior
Km fluvial	2857-1869	1869-1071	1071-0	2857-1869	1869-1071	1071-0
Conductivitate min. [ $\mu\text{S}/\text{cm}$ ]	278,4	286,77	341,66	299,6	329,77	360
Conductivitate max. [ $\mu\text{S}/\text{cm}$ ]	448	474,77	503	525,8	596	568,16

Prin valorile ridicate ale conductivității înregistrate în cursul inferior al Dunării se reflectă aceeași caracteristică desprinsă prin analizarea indicatorilor fizico-chimici anteriori și anume aportul de substanțe poluante sub formă dizolvată adus de afluenții Dunării pe acest sector .

#### 1.5.1.6. Nutrienții – variația multianuală în bazinul Dunării

Prezența în apele de suprafață a compușilor organici și anorganici pe bază de azot (amoniac, azotați și azotiti) și fosfor (fosfați, fosfiti) denumiti nutrienți, generează fenomenele de eutrofizare, cu repercursiuni negative asupra oxigenării apei și a capacității de autoepurare.

Principalele activități umane generatoare de nutrienți în apele curgătoare sunt agricultura, prin aplicarea de îngrășăminte cu azot și fosfor, creșterea animalelor de fermă, abatoarele, fabricile de lapte.

În tabelul 9 sunt redată concentrațiile admisibile în apă de amoniu, azotiti și azotați, conform Directivei cadru a Apei.

Tabelul 9. Standarde de calitate pentru compușii cu azot, în apele de suprafață [66]

Nutrienți	Unitatea de măsură	Clasa de calitate a apei				
		I	II	III	IV	V
Amoniu ( $\text{N-NH}_4^-$ )	mgN/l	0,4	0,8	1,2	3,2	>3,2
Azotiti ( $\text{N-NO}_2^-$ )	mgN/l	0,01	0,03	0,06	0,3	>0,3
Azotați ( $\text{N-NO}_3^-$ )	mgN/l	1	3	5,6	11,2	>11,2

În figura 4 au fost reprezentate grafic valorile medii multianuale ale concentrației ionului amoniu, înregistrate în urma monitorizării anuale a fluviului Dunărea.

Pentru aceasta s-a folosit baza de date a Rețelei Trans Naționale de Monitorizare TNMN, coordonată de ICPDR.

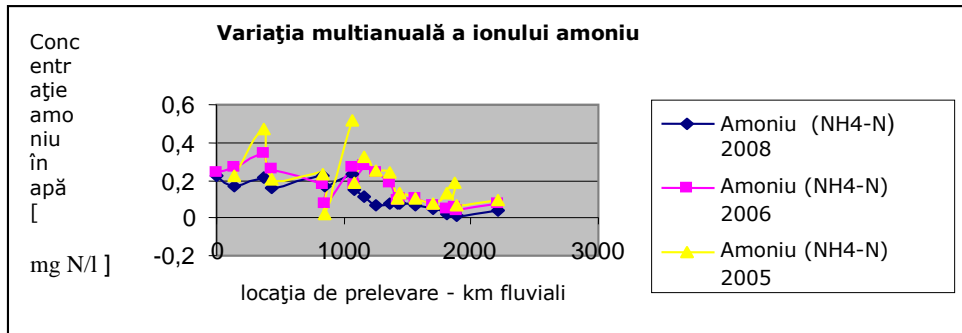


Fig.4. Valori medii multianuale ale concentrației ionului amoniu în apele Dunării

Se observă din fig.4 că pe cursul inferior al Dunării, de la km 1000 la 0 existau, la nivelul anului 2005 fluctuații foarte mari ale concentrației de amoniac dizolvat în apă (ion amoniu), explicabil prin încărcarea organică mare adusă de afluenții Dunării de pe cursul mijlociu.

Datorită implementării proiectelor de reducere a încărcării cu nutrienți a apelor provenite din agricultură, precum și a creșterii numărului de stații de epurare orășenești, se observă, în anul 2008 o descreștere a concentrațiilor de amoniu, ceea ce încadrează apele în clasa I de calitate.

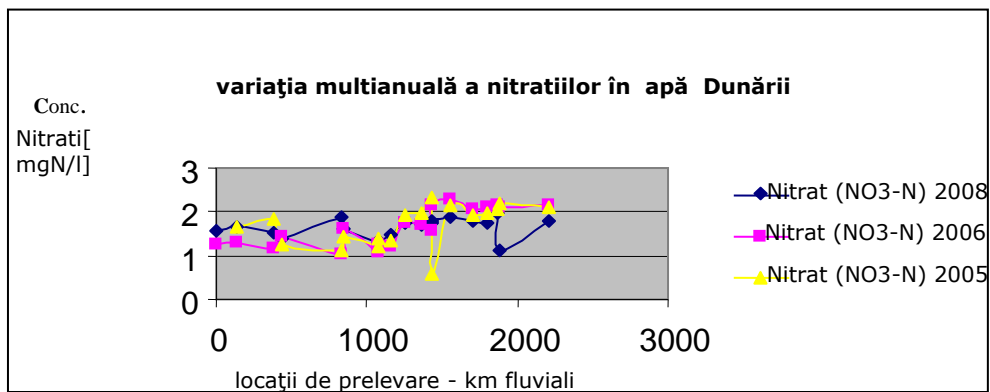


Fig.5 Variația multianuală a concentrației ionilor nitrat în apele fluviului Dunărea

Cu ajutorul fig.5 se poate face o comparație între valorile obținute în diferiți ani pentru concentrația de nitrați în apă.

Se observă că deși există variații mari de concentrații, totuși apele Dunării se încadrează în clasa a II a de calitate pentru acest indicator.

În fig.6 este reprezentată variația multianuală a concentrațiilor de nitriți de-a lungul fluviului Dunărea.

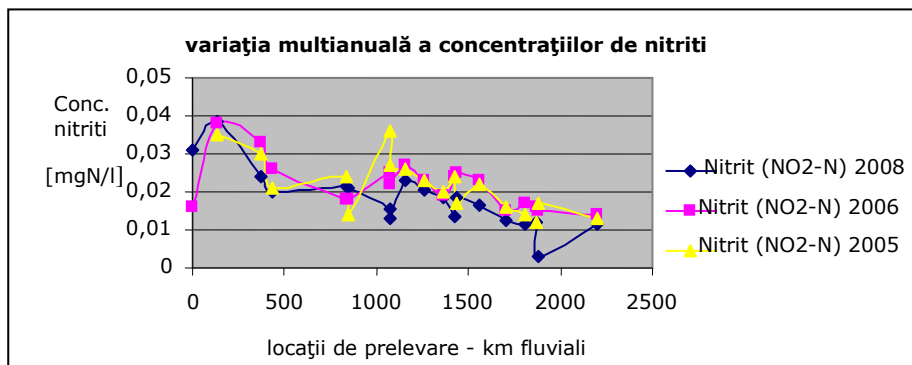


Fig.6 Variația multianuală a concentrațiilor de nitriți în bazinul hidrografic al Dunării

Analizând figurile 4,5 și 6 se observă în general, că în zona alpină a Dunării se regăsesc valori mici ale concentrațiilor de nutrienți, iar pe cursul mijlociu și inferior sunt valori mari, ca urmare a aportului de poluanți adus de afluenții fluviului.

### 1.5.2. Proprietăți fizico-chimice ale apelor bazinului hidrografic al Dunării. Poluanți specifici.

În acceptiunea Directivei Cadru a Apei, din categoria poluanților specifici fac parte toate substanțele prioritare identificate ca fiind evacuate în corpurile de apă .

Substanțe prioritare reprezintă un risc semnificativ de poluare asupra mediului acvatic și implicit asupra omului iar cele prioritare periculoase sunt toxice, persistente și tind să se bioacumuleze. [4]

Dintre acestea fac parte și metalele grele: cadmiu și mercur, cuprinse în lista I a substanțelor periculoase, din Directiva Cadru a Apei; nichel, crom, cupru, zinc, arsen, plumb, cobalt, seleniu, molibden, cuprinse în lista II a substanțelor periculoase, cu risc mai redus al toxicității și bioacumulării, iar fierul și manganul nu sunt considerate toxice, ci doar având un efect dăunător asupra proprietăților organoleptice ale apei, făcându-le improprie consumului uman [ 4, 2]

#### 1.5.2.1 Variația multianuală a concentrației de mercur în bazinul Dunării

Mercurul este o substanță extrem de periculoasă pentru viața organismelor acvatice și implicit a omului, fiind produsul multor activități economice ca : industria metalelor feroase și neferoase, rafinării, termocentrale, fabricarea bateriilor, incinerarea deșeurilor, industria extractivă și de prelucrare a combustibililor fosili, industria chimică.[52].

Limitele de încărcare cu substanțe și produși pe bază de mercur, a apelor de suprafață, sunt redate în tabelul 10.

Tabelul 10. Standarde de calitate pentru mercur în apele de suprafață.[52]

Indicator	Unitatea de măsură	Clasa de calitate a apei				
		I	II	III	IV	V
Mercur	μg/l	0,1	0,3	0,5	1	>1

În fig.7 este redată variația multianuală a concentrațiilor de mercur în bazinul hidrografic al Dunării, pe baza datelor preluate din rețeaua TNMN a anilor 2005, 2006 și 2008.[66]

Se poate observa din fig.7 o creștere bruscă a concentrației de mercur în apă, produsă la nivelul anului 2005, după confluența Dunării cu râul Velika Morava.

Datorită implementării de către statele europene din bazinul hidrografic al Dunării, a programelor de eliminare treptată a evacuărilor și pierderilor de substanțe periculoase se poate observa din fig.7, o variație constantă a concentrațiilor de mercur.

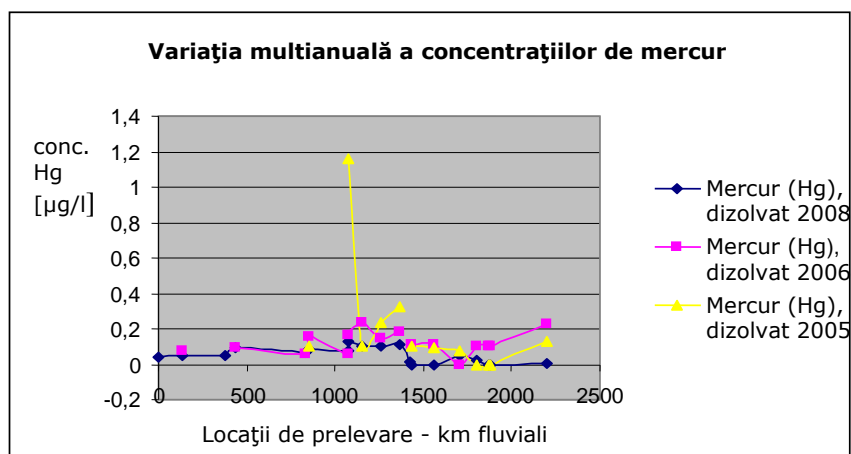


Fig.7 Variația multianuală a concentrațiilor de mercur de-a lungul Dunării.

Prin analizarea datelor din tabelul 10 și a fig.7 se poate concluziona că începând cu anul 2008 prezența ionului mercur în apă a început să scadă, ceea ce face ca Dunărea să fie încadrată în clasa a I a de calitate pentru acest indicator.

#### 1.5.2.2. Variația multianuală a concentrațiilor de cadmiu în bazinul Dunării

Cadmiu este o substanță la fel de toxică, ca și mercurul.[2].

Sursele antropice de cadmiu (industria extractivă a metalelor Zn, Pb și Cd, topirea minereurilor, arderea combustibililor, fabricarea coloranților, fabricarea bateriilor, galvanizarea, fabricarea acidului fosforic ) [4, 70] sunt de 3 până la 10 ori mai mari decât cele naturale (erupții vulcanice, arderea padurilor) [71].

Limitele de încărcare cu Cadmiu a apelor Dunării, menționate în Directiva Cadru a Apei, sunt redată în tabelul 11

Tabelul 11. Standarde de calitate pentru cadmiu în apele de suprafață.[ 52]

Indicator	Unitatea de măsură	Clasa de calitate a apei				
		I	II	III	IV	V
Cadmiu	μg/l	0,5	1	2	5	>5

În figura 8, în care au fost reprezentate valorile comparative ale concentrațiilor de cadmiu pentru cei trei ani 2005, 2006 și 2008 [66] se observă o creștere bruscă a cadmiului în 2008, pe cursul inferior al Dunării.

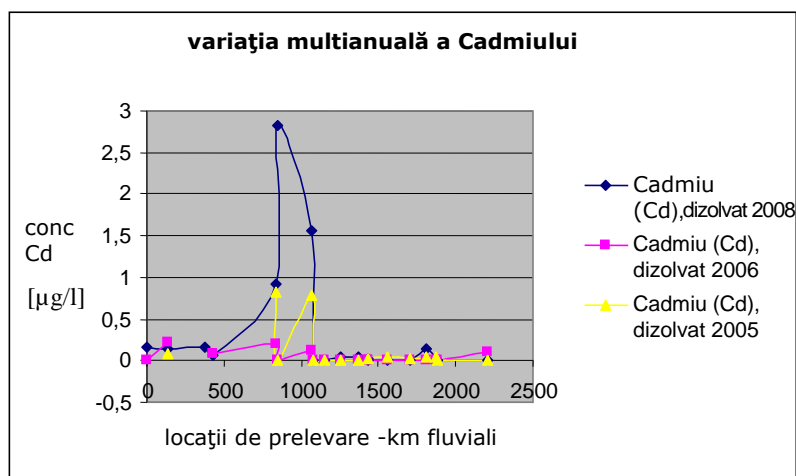


Fig.8. Variația multianuală a Cadmiului în bazinul hidrografic al Dunării.

Această concentrație mărită poate fi atribuită cazului de poluare accidentală a fluviului Dunărea cu produse chimice provenite de la Combinatul chimic Pancevo, din Serbia [72]

### 1.5.2.3. Variația multianuală a concentrațiilor de Nichel în bazinul Dunării

Concentrațiile admisibile în apele de suprafață pentru Nichel sunt de 10 μg/l pentru clasa de calitate I, pentru clasa de calitate II este de 25μg/l și 50 μg/l pentru cele din clasa a III a de calitate.[ 52]

În fig.9 au fost reprezentate concentrațiile Ni de-a lungul fluviului Dunărea, conform datelor furnizate de rețeaua de monitorizare trans națională TNMN [66].

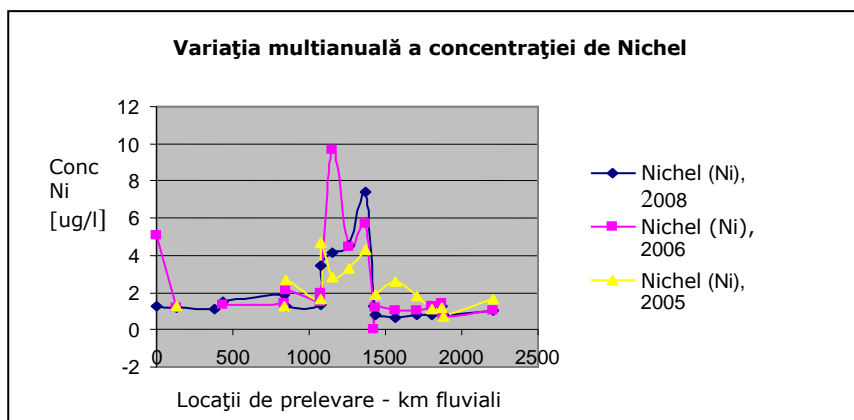


Fig. 9 Variația multianuală a concentrațiilor de Ni în bazinul hidrografic al Dunării

Din fig.9 se observă că pe cursul mijlociu al Dunării a existat un însemnat aport de Nichel, care s-a menținut ridicat, pe parcursul celor trei ani analizați.

Prin confruntarea cu hărțile detaliate s-a identificat această creștere a concentrației nichelului în aval de confluența Dunării cu râurile Drava, Sava și Tisa.

Pe cursul inferior concentrația Ni scade, datorită existenței celor 2 baraje de la Porțile de Fier, unde marea majoritate a metalelor grele este reținută în sedimentele lacurilor de acumulare.[61]

Principalele activități generatoare de Ni sunt industria minieră și metalurgică, rafinările de petrol, industria constructoare de mașini, fabricarea bateriilor pe bază de Ni-Cd, precum și din tratarea apelor uzate [70].

Cu aceste valori ale concentrațiilor de nichel, apele Dunării se încadrează în clasa I de calitate.

#### 1.5.2.4. Variația multianuală a concentrației de Plumb în bazinul Dunării

Dintre toate metalele grele, plumbul este prezent în natură în proporția cea mai mare. [2]. El este folosit la producerea bateriilor și acumulatorilor, a țevilor, la fabricarea de greutate, la fabricarea vopselelor și a aliajelor din electrotehnică. [70].

Plumbul este foarte toxic pentru organismul uman, cât și pentru organismele acvatice.

În Fig.10 sunt reprezentate valorile medii anuale ale concentrației plumbului în apele fluviului Dunărea, corespunzător anilor 2006, 2007 și 2008 [66]

Din analiza fig. 10 se observă fluctuații mari ale concentrației plumbului în apă, mai ales la nivelul anului 2007, pe tot parcursul Dunării.

Pe cursul inferior al Dunării concentrațiile de plumb se mențin la valori ridicate, până la vărsarea în Marea Neagră.

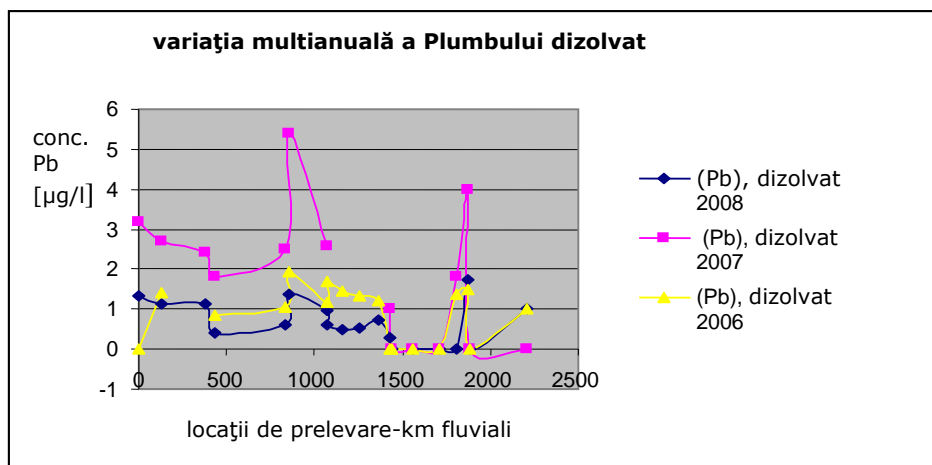


Fig.10 Variația multianuală a Plumbului în bazinul Dunării

Tendința este de scădere a concentrațiilor acestui poluant, așa cum se observă în reprezentarea grafică pentru anul 2008, ca urmare a măsurilor legislative impuse în vederea limitării emisiei de substanțe periculoase în cursurile de apă de suprafață.

#### 1.5.2.5. Variația multianuală a metalelor Zinc, Cupru, Crom și Arsen

Zn, Cu, Cr și Arsen sunt regăsite în lista a II a a substanțelor periculoase menționate în Directiva Cadru a Apei.

În fig. 11 - 14 sunt reprezentate variațiile multianuale ale acestor metale grele, pe baza datelor TNMN a anilor 2006, 2007, 2008.[66]

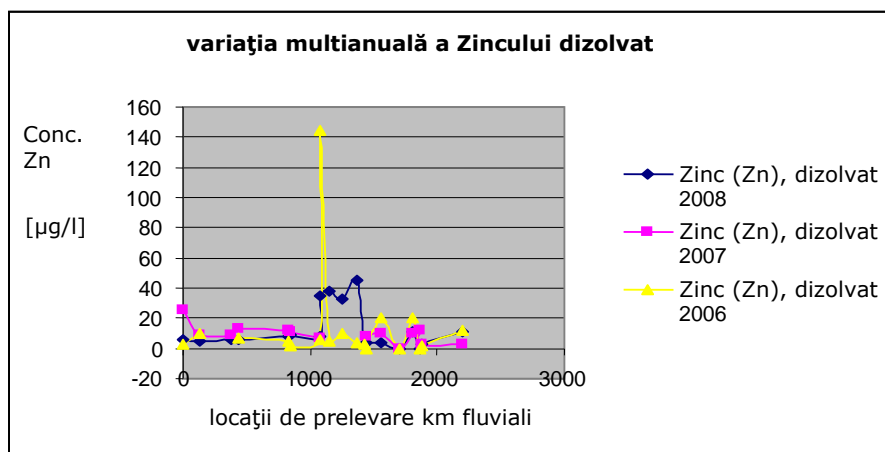


Fig.11 Variația multianuală a concentrațiilor de Zinc de-a lungul fluviului Dunărea

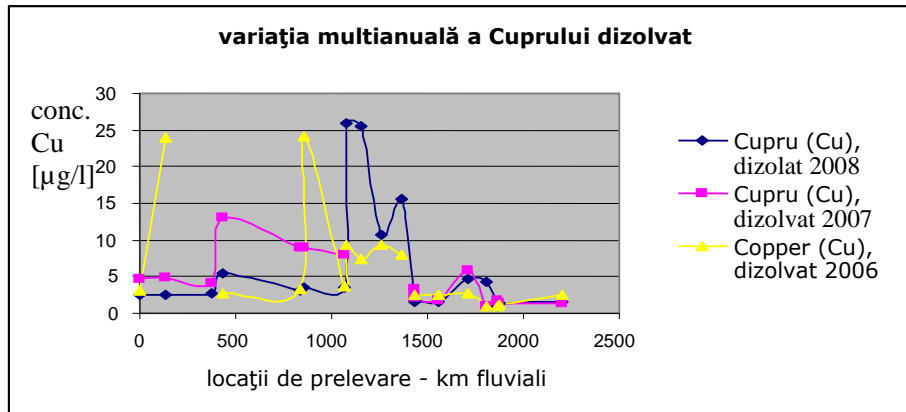


Fig.12 Variația multianuală a concentrațiilor de cupru de-a lungul fluviului Dunărea

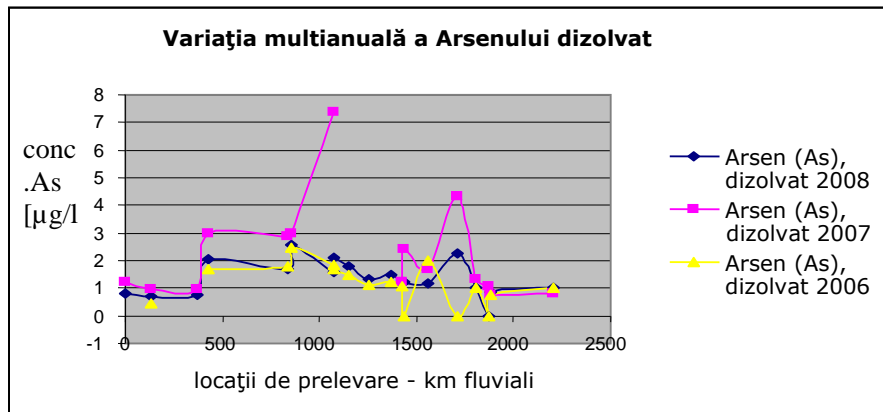


Fig.13. Variația multianuală a concentrațiilor de Arsen de-a lungul fluviului Dunărea

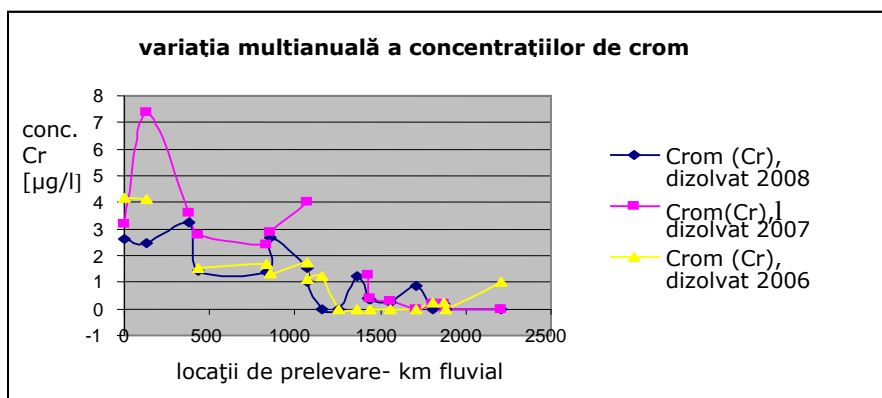


Fig.14. Variația multianuală a concentrațiilor de Crom de-a lungul fluviului Dunărea.



Din analiza reprezentărilor grafice din fig.11-14 se observă variații foarte mari ale concentrațiilor acestor metale în cursul mijlociu al Dunării, pentru Zn, Cu, As.

Pentru Crom se observă o variație crescătoare a concentrațiilor de-a lungul Dunării, valorile cele mai mici fiind la izvoare (km 2300) iar cele mari fiind la vărsare ( km 0 ).

În tabelul 12 sunt redade standardele de calitate pentru aceste metale (media anuală exprimată în  $\mu\text{g/l}$ ) prezente în apele dulci, conform Directivei europene privind poluarea cauzată de anumite substanțe periculoase deversate în mediul acvatic, transpusă în legislația românească prin HG 351/2005.

Tabelul 12. Standarde de calitate pentru metale grele în apă [4]

Nr.crt.	Substanțe periculoase din lista II	Standarde de calitate ( media anuală ) [ $\mu\text{g/l}$ ]
1.	Crom	2,5
2.	Cupru	1,3
3.	Arsen	7,2
4.	Plumb	1,7
5.	Nichel	2,1

La nivelul anului 2008 existau depășiri ale limitelor prevăzute pentru Crom, în 2 puncte pe cursul inferior al Dunării, pentru Cupru au existat depășiri pe cursul mijlociu și inferior al Dunării, iar Arsenul s-a menținut sub limită de-a lungul fluviului, cu ușoare depășiri pe cursul inferior.[67]

#### 1.5.2.6. Variația multianuală a concentrațiilor de Fier din bazinul Dunării

Fierul este un element vital pentru organismele terestre și acvatice.

Fierul din apele de suprafață este considerat un nutrient atâta timp cât este prezent în concentrații de ordinul ppb ( $\mu\text{g/l}$ ). La concentrații de ordinul ppm ( $\text{mg/l}$ ) devine toxic, modificând proprietățile organoleptice ale apei.

Cu toate că Fierul nu este încadrat în grupa substanțelor prioritar periculoase, totuși este necesară monitorizarea permanentă și cunoașterea concentrației acestuia în apă, deoarece la concentrații foarte mari, poate deveni otrăvitor.

În fig.15 este prezentat modul în care au variat concentrațiile Fe dizolvat din apă, de-a lungul fluviului Dunărea, la nivelul anilor 2005, 2007 și 2009.

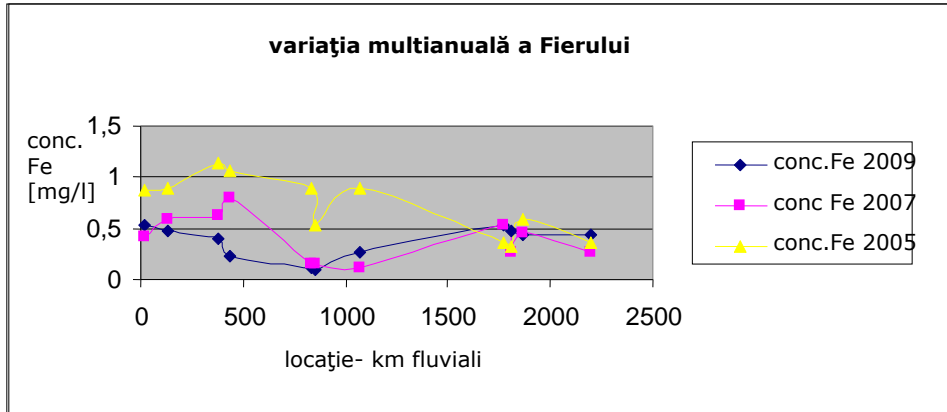


Fig.15 Variația multianuală a concentrațiilor de Fe de-a lungul fluviului Dunărea. [66]

Analizând fig.15 se observă o scădere a nivelului concentrațiilor de Fe în 2009 (reprezentat cu negru) față de cele din 2005 (reprezentat cu galben), datorită implementării măsurilor de reducere a emisiilor de substanțe poluante în apele de suprafață dar și datorită închiderii multor activități industriale.

De asemenea se observă o scădere, până aproape de zero, a concentrațiilor de Fe în dreptul km fluvial 1000, corespunzătoare locației celor două hidrocentrale de la Porțile de Fier. Aceasta se datorează prezenței lacurilor de acumulare, care favorizează procesul de sedimentare a metalelor grele.

## 1.6 Studii asupra fenomenului de poluare ale apelor Dunării cu surse generatoare de metale grele existente în zonele limitrofe de la intrarea pe teritoriul României.

### 1.6.1. Identificarea surselor de poluare a apelor Dunării pe sectorul Baziaș – Salcia

Sectorul fluvial cuprins între Baziaș km fluvial 1071 (intrarea în țară a fluviului Dunărea) și Salcia km fluvial 820 (ieșirea fluviului Dunărea din județul Mehedinți) măsoară 251 km.

Din punct de vedere administrativ pe această distanță se întâlnesc județele Caras Severin și Mehedinți.

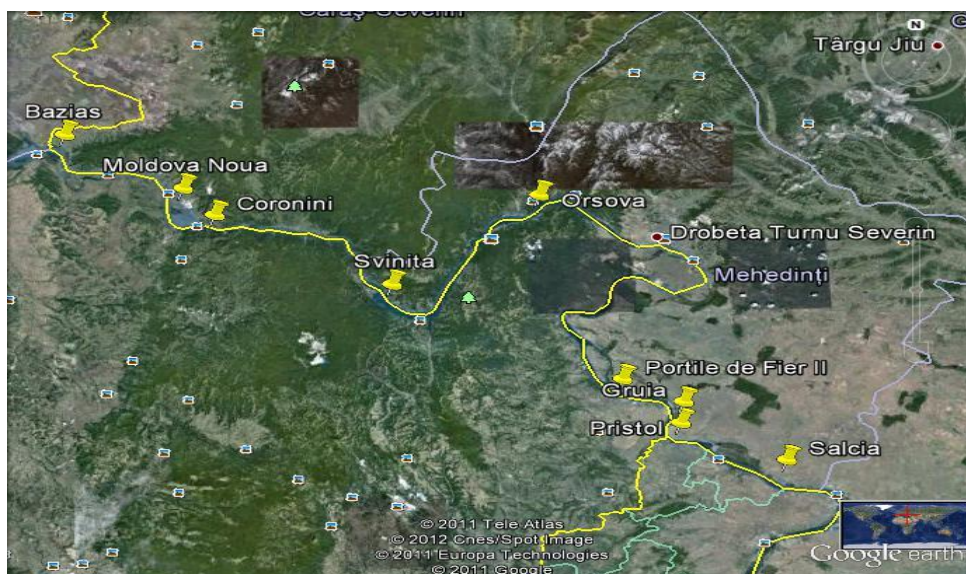


Fig.16. Sectorul fluvial românesc Baziaș – Salcia

În fig.16, preluată de pe site-ul Google Earth, au fost reprezentate principalele locații de pe sectorul fluvial luat în studiu.

Activitățile economice desfășurate pe acest sector sunt destul de variate.

Pentru a putea identifica acele sectoare de activitate care s-ar putea face responsabile de prezența metalelor grele în apele Dunării, s-a considerat oportună dezvoltarea unei abordări sistematice bazată pe o diagramă cauze-efect.

Prin intermediul unei astfel de diagrame se poate realiza inventarierea, structurarea și ilustrarea grafică a multimei cauzelor care determină prezența metalelor grele în apele de suprafață.[73]

În fig.17 este redată diagrama într-o formă generalizată, construită pentru identificarea proceselor de emisie a metalelor grele în apele Dunării.

Din această diagramă se poate observa că atât activitățile umane cât și cauzele naturale sunt responsabile de aportul metalelor grele în apă .

Una din cauzele naturale specifice zonei Baziaș Porțile de Fier poate fi determinată de structura geologică a solului, întrucât în zona Baziaș-Moldova Nouă-Orșova, în munții Locvei, Almăjului și Aninei se întâlnesc zăcăminte de Cu, Au, Ag, Pb și Fe [35, 74].

Dintre activitățile umane cu ponderea cea mai mare în privința emisiei de metale grele în apă o reprezintă extracția și prelucrarea minereurilor metalifere.[43, 75]

Deversările de apă uzate neepurate sau inefficient epurate, provenite din diverse domenii de activitate, emisiile în atmosferă de gaze de ardere generate de activitățile industriale sau de transport, depozitățile necontrolate de deșeuri menajere, Aplicarea nerațională în agricultură a nămolurilor din stațiile de epurare orășenești constituie câteva din sursele prin care metalele grele ajung în apele curgătoare.

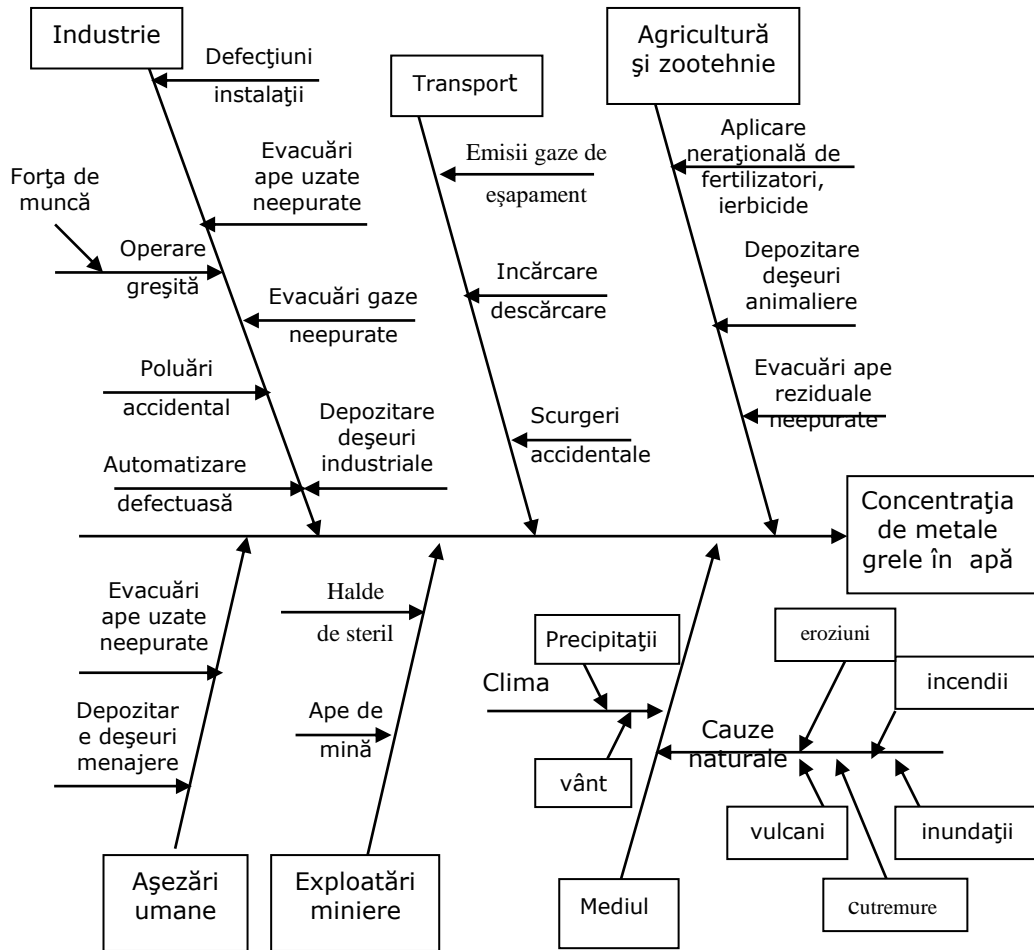


Fig.17 Diagrama cauze efect pentru identificarea proceselor de EMISIE a metalelor grele în apă [ 73;76]

În cazul concret al cursului Dunării, pentru a pune în evidență potențialele surse generatoare de metale grele, au fost analizate activitățile economice desfășurate în localitățile și comunele riverane fluviului, pe distanța de 251 km, între localitățile Baziaș și Salcia, și sintetizate în Tabelul 13 .

Tab.13 Activitățile economice reprezentative pentru localitățile riverane Dunării, în 2009 [77]

Nr crt	Localități /comune riverane Dunării	Activități economice potențial poluatoare
1	Baziaș / Socol	Exploatare terenuri agricole
2	Moldova Nouă	Port la Dunăre ; agricultura ; iazurile de decantare de la fosta exploatare miniera de Cu
3	Coronini	Minerit ; agricultura ;
4	Berzasca	Exploatarea și prelucrarea lemnului; creșterea animalelor; agrement și turism
5	Svinița	Exploatarea carierelor de piatră
6	Eselnița	Creșterea animalelor, turism
7	Dubova	Minerit-extracție cărbune; prelucrare minereuri nemetalifere ( cuarț și serpentinit); agricultura
8	Orșova	Port la Dunăre; construcție de nave; stație de epurare orășenească; transport naval ( ambarcațiuni); depozit neecologic de deșeuri menajere (depozitare sistată); prelucrarea metalelor
9	Drobeta Turnu Severin	Port la Dunăre, construcția de nave; Hidrocentrala Porțile de Fier I, prelucrare metale feroase ( laminor-producție de fier beton); acoperiri galvanice, prelucrarea lemnului, combinat chimic de apă grea, termocentrală pe cărbune și păcură, depozit ecologic de deșeuri menajere, depozit de deșeuri neecologic (depozitare sistată), producție anvelope, terminal petrolier
10	Hinova	agricultura
11	Burila Mare	Cultivarea cerealelor, legumicultura
12	Gârla Mare	agricultura, creșterea animalelor
13	Vrata	Creștere animale, cultivare cereale, legumicultura
14	Pristol	Agricultura, legumicultura
15	Gruia	Port la Dunăre-acces transport fluvial, agricultura
16	Gogoșu	Hidrocentrala PF II, agricultura, stație de epurare ape uzate municipale.
17	Salcia	Creșterea animalelor, cultivarea plantelor.

Pentru identificarea concretă a surselor punctuale generatoare de metale grele în apă a fost consultată baza de date din Registrul European al Poluanților Emiși și Transferați( E-PRTR) , pentru cele două județe Caras Severin și Mehedinți.

În acest registru sunt raportați doar acei agenți economici ai căror efluenți depășesc limitele maxim admisibile pentru anumiți indicatori de calitate a apei, aerului sau solului.

În tabelul 14 și tabelul 15 sunt reprezentate unitățile economice care înregistrează depășiri ale valorilor limită de emisie pentru metale grele în apă și aer.

Tabelul 14. Agenți economici din registrul E-PRTR pt emisii de metale grele în apă, în 2009 [78]

Operator	Tip de activitate desfășurată	Emișii de poluanți în apă (kg/an)	
		Șantierul Naval Drobeta Turnu Severin	construcția de nave și structuri plutitoare
Crom și compuși	6,4		
Cupru și compuși	1,9		
Nichel și compuși	0		
Zinc și compuși	7,8		
Cloruri	8377		

Tabelul 15. Agenți economici din registrul E-PRTR pt emisii de metale grele în aer, în 2009 [78]

Operator	Tip de activitate desfășurată	Emișii de poluanți în aer (kg/an)	
		Termocentrala Halănga	Centrale termice și alte instalații de ardere cu o putere termică nominală > 50 MW
Cadmiu și compuși (Cd)	0,64		
Crom și compuși (Cr)	2,48		
Cupru și compuși (Cu)	0,91		
Mercur și compuși (Hg)	97,9		
Nichel și compuși (Ni)	20,1		
Plumb și compuși (Pb)	1,67		
Zinc și compuși (Zn)	3,74		
LAMDRO	Laminoare	Crom și compuși (Cr)	7,413
		Nichel și compuși (Ni)	11,36
TURNSEV	Turnătorii de fontă cenușie	Arsen și compuși (As)	0,0087
		Cadmiu și compuși (Cd)	0,00406
		Crom și compuși (Cr)	0,0319
		Seleniu (Se)	0,145
		Nichel și compuși (Ni)	0,0145
		Plumb și compuși (Pb)	0,208
		Zinc și compuși (Zn)	0,145
DSP	Incinerarea deșeurilor spitalicești	Arsen și compuși (As)	0,059
		Cadmiu și compuși (Cd)	0,559
		Crom și compuși (Cr)	0,022
		Cupru și compuși (Cu)	0,00033
DSP		Mercur și compuși (Hg)	3,018
		Nichel și compuși (Ni)	0,016
		Plumb și compuși (Pb)	5,59

Operatorii economici cuprinși în Registrele E-PRTR, sunt răspunzători pentru depășirea limitelor admisibile ale concentrațiilor de metale grele în aer sau apă.

Raportarea este solicitată anual de către Agențiile teritoriale pentru Protecția Mediului, pentru a se ține evidența tuturor emisiilor de substanțe poluante în mediu și pentru a se lua măsurile care se impun pentru reducerea acestora.

### **1.6.2. Efectul amplasării hidrocentralelor PF I și PF II asupra fenomenului de sedimentare și acumulare a metalelor grele**

După punerea în funcțiune, în anul 1972, a Sistemului Hidroenergetic și de Navigație Porțile de Fier, regimul nivelurilor de apă precum și al curgerii apei a fost schimbat.

Datorită creșterilor de nivel (cu peste 40 m) și a formării lacurilor de acumulare, viteza medie de curgere a apei a scăzut, favorizând fenomenul de sedimentare a materialului aluvionar transportat de-a lungul Dunării.[11].

Un rol important în aportul de material sedimentar îl au și afluenții Dunării de pe sectorul Moldova Veche- Porțile de Fier.

Cantitatea de material aluvionar sedimentată în albia Dunării cât și cea antrenată din sedimente constituie deformația sumară a albiei și anual este cuantificată periodic prin măsuratori topobatimetrice, fiind exprimată în mc/m/an.[79].

Concentrația de metale grele reținută la suprafața sedimentelor variază foarte mult, în funcție de activitățile economice derulate, în timp, de-a lungul fluviului.

Astfel, înainte de realizarea celor 2 construcții hidroenergetice compoziția chimică a apei era mult mai stabilă. Indicatorii fizico-chimici ai apei se modificau foarte puțin de la intrarea în țară a Dunării până la vărsare, astfel că în trecut, locuitorii zonelor riverane, inclusiv cei din Delta Dunării, dar și marinarii, o foloseau ca apă potabilă. [61]

După anul 1972 au început să apară mai pregnant efectele surselor de poluare, reflectate în modificarea proprietăților fizico-chimice ale apei, astfel că acestea nu au mai putut fi consumate direct.

În fig.18 sunt reprezentate grafic variațiile concentrațiilor de metale grele din sedimentele fluviului Dunărea, pe sectorul Baziaș Gruia, la nivelul anului 1996.

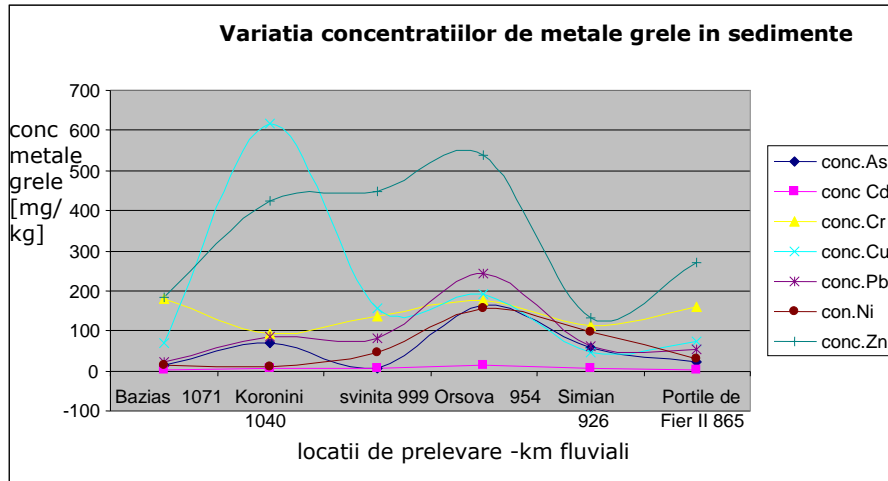


Fig.18. Variația concentrațiilor de metale grele în sedimentele Dunării în anul 1996

Prin analiza graficului din fig.18 s-a constatat că metale ca Zn, Cu, Ni, Cd, Pb și Cr se găseau în concentrații mari, mai ales pe sectorul Moldova Nouă-Koronini-Orsova, datorită exploatărilor miniere din zonă, existente la data respectivă. [61]

În figura 19 au fost reprezentate valorile concentrațiilor de As, Cr, Cu, Pb și Ni în sedimentele de pe sectorul Baziaș Gruia, în anul 2007.

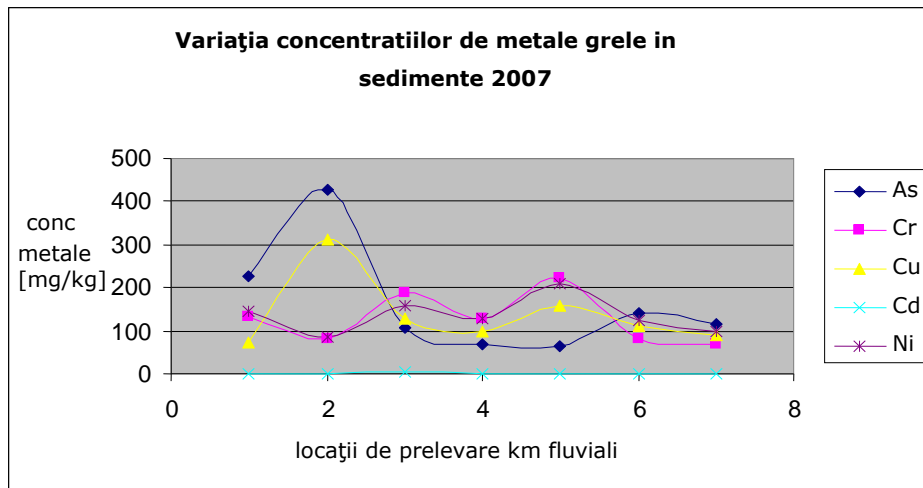


Fig.19. Variația concentrațiilor de metale grele în sedimentele Dunării, anul 2007 [67]

Prin analiza vizuală a graficului din fig.19 se poate observa că în aval de lacurile de acumulare de la Porțile de Fier I ( poziția 4 ) și Porțile de Fier II ( poz.6 ) concentrațiile de metale grele scad foarte mult[61], ceea ce înseamnă că în lacurile de acumulare, odată cu reținerea unei cantități mari de material aluvionar, se rețin și cantități mari de metale grele.



De altfel, sedimentele sunt considerate drept compartimentul de retenție al metalelor grele din apă și în general al compușilor conservativi și biorezistenți. [27]

De aceea, în procesul de evaluare a stării ecologice și chimice a unui curs de apă trebuie ținut cont de interdependența sedimente-calitate apă.

### 1.6.3 Indicatorii fizico-chimici ai apelor din zona Porțile de Fier

Înainte de construcția celor două hidrocentrale, în 1964, compoziția chimică a apelor Dunării era mult mai stabilă. Indicatorii fizico-chimici ai apei prezentau variații atât de mici în lungul Dunării, încât puteau fi folosite la potabilizare fără a fi tratate. [11]

Acest lucru era posibil datorită debitului mare al fluviului, posibilității de aerare și oxigenare a apei (îndeosebi în zona cataractelor Dunării) și mai ales datorită existenței unui număr redus de surse de poluare.

După realizarea celor 2 mari lucrări hidrotehnice situația economică și socială a zonei a cunoscut o amplă dezvoltare, concretizată prin apariția numeroaselor activități industriale, cu potențial ridicat de poluare.

Pentru ilustrarea modificărilor survenite în compoziția apelor Dunării din sectorul românesc al Porților de Fier, au fost redate în tabelul 14 valorile minime și maxime anuale ale indicatorilor de calitate fizico-chimici ai apei din anul 1962 și 2010. S-a ales ca punct de referință km fluvial din amonte Drobeta Turnu Severin.

Valorile anului 1962 au fost preluate din bilanțul de mediu întocmit pentru Hidrocentrala Porțile de Fier I, iar pentru valorile din 2010 s-a apelat la baza de date a A.N. Apele Române SGA Mehedinți și a Agenției pentru Protecția Mediului Mehedinți.

Tabelul 16. Valori comparative ale indicatorilor fizico-chimici ai apelor Dunării [80]

Indicator de calitate fizico-chimic	Anul 1962		Anul 2010	
	min	max	min	max
Debit [mc/s]	5080	7200	3630	13200
Oxigen diz.[mgO <sub>2</sub> /l]	7,5	8,8	6,62	9,5
pH	6,2	7,4	7,43	8,20
Materii în suspensie [mg/l]	60	62	18	49
Sulfatți [mg/l]	23,2	29,4	17,9	96,5
Cloruri [mg/l]	8,9	17,7	9,76	31,3
Bicarbonați [mg/l]	144	177	159,21	218,9
Duritate totală [grade Germane]	8,5	9,2	11,27	14,28

Se observă o variație mult mai mare a valorilor de minim și maxim ale indicatorilor de calitate ai apelor Dunării în 2010 față de anul 1962.

Acest lucru certifică faptul că dezvoltarea diverselor ramuri industriale cât și intensificarea altor activități economice cu potențial impact asupra mediului au contribuit, în timp, la schimbarea proprietăților fizico-chimice ale apelor Dunării.

### 1.6.4. Monitorizarea calității apelor Dunării pe sectorul studiat

Cunoașterea calității apelor Dunării, la un anumit moment dat, cât și a tendințelor de evoluție a parametrilor reprezentativi ai apei, constituie principalele obiective în activitatea de protecție a calității fluviului Dunărea.

Pe sectorul Baziaș (intrarea în țară a Dunării) până la Salcia (ieșirea Dunării din județul Mehedinți) activitatea de monitorizare a apelor Dunării este efectuată în principal prin:

- Activități de urmărire a calității apei, pe o perioadă determinată de timp, în cadrul unor programe de măsuratori, cum este Programul Internațional „Joint Danube Survey” desfășurat odată la șase ani
- Activități de monitorizare pe perioade îndelungate, cu o anumită frecvență de determinare a indicatorilor apei și Raportarea acestora în Rețeaua Trans Națională de Monitorizare TNMN, ce cuprinde toate statele Dunărene.
- Activități de supraveghere a calității apelor efluenților deversați în Dunăre, prin măsuratori specifice. [27]

Pe acest sector se realizează monitorizarea indicatorilor de calitate biologici, chimici și fizico-chimici, care contribuie la evaluarea și definirea stării ecologice și chimice ai apelor Dunării și a afluenți lor săi principali.

Etapele derulate în cadrul ciclului de monitorizare prevăd (1) stabilirea unei strategii de monitorizare, (2) proiectarea rețelei cu stabilirea punctelor de prelevare a probelor de apă, (3) recoltarea probelor, (4) efectuarea analizelor de laborator, (5) stocarea și prelucrarea datelor obținute, (6) analiza datelor cu ajutorul procedurilor statistice și a modelelor matematice și (7) elaborarea de rapoarte în scopul utilizării informațiilor în activitatea de gospodărire a apelor.[27;59]

Gama de variabile de monitoring chimic investigate atât pe malul stâng, pe mijloc și pe malul drept al Dunării sunt redată în tabelul 17 conform buletinelor de analiză emise de Sistemul de Gospodărire a Apelor Mehedinți.

Tabelul 17. Parametrii investigați în cadrul monitoringului chimic al apelor Dunării

Nr.crt	INDICATORI DE CALITATE	PARAMETRII INVESTIGAȚI
1.	Fizico- chimici	temperatură apă, temperatură aer, materii în suspensie și pH
2.	Indicatori ai regimului de oxigen	oxigen dizolvat, consum chimic de oxigen ( $KMnO_4$ ), consum chimic de oxigen ( $K_2Cr_2O_7$ ) consum biochimic de oxigen la 5 zile
3.	Indicatori de mineralizație	conductivitate, săruri totale, alcalinitate, duritate, cloruri, sulfați, bicarbonați, calciu, magneziu, sodiu, potasiu
4.	Elemente biogene	amoniu, nitrați, nitriți, ortofosfați, fosfor total
5.	Indicatori de poluare specifică	fenoli, detergenți anioactivi, substanțe petroliere, metale grele în formă dizolvată și totală (Fe; Mn, Zn, Cu, Cr, Pb, Cd, Hg, Ni, As)
6.	Indicatori biologici	grad de saprobitate, index saprob
7.	Indicatori microbiologici	coliformi totali, coliformi fecali, streptococi fecali
8.	Radioactivitate	Beta total, tritium, Cesium 134, Cesium 137

În vederea evaluării cât mai corecte a stării ecologice a fluviului Dunărea, gama de parametri necesar a fi monitorizați periodic, poate fi diversificată .

## 1.7. Generalități asupra tehnicilor de modelare și simulare numerică. Elemente de teoria erorilor

### 1.7.1. Introducere

Cercetarea științifică în orice domeniu este o activitate pe cât de complexă pe atât de plină de satisfacții în ceea ce privește dezvoltarea unor aptitudini și abilități umane, informarea asupra evoluției științifice, precum și aprofundarea și amplificarea cunoașterii într-un domeniu. [73]

Obiectivele majore ale cercetării științifice sunt, pe de o parte, descoperirea adevărului prin descrierea și explicarea fenomenelor și proceselor din mediul înconjurător, dar mai ales elaborarea și dezvoltarea de teorii, concepte și modele, care să vină în sprijinul ființei umane în controlarea și predicția evoluției fenomenelor. [73]

În domeniul ingineriei, cercetarea științifică are ca obiective principale modelarea matematică, simularea și optimizarea sistemelor și proceselor tehnologice.

Necesitatea stringentă de a găsi răspunsuri la analizarea unor clase întregi de fenomene, a condus la evidențierea trăsăturilor comune ale acestora și a permis tratarea unitară a lor prin apariția *teoriei sistemelor*. [5;81]

Introducerea noțiunii de sistem, văzut ca o multitudine de entități interconectate între ele pe baza unor relații de cauzalitate, care să conducă la un anumit scop [81;82;83] a permis înțelegerea facilă a structurii, funcționării și evoluției proceselor.

În fig.20 este redată reprezentarea grafică a unui sistem cu subsistemele componente.

Bazată pe descrierea realității cu ajutorul unui set de relații matematice, teoria sistemelor reușește să explice comportarea complexă a sistemelor de orice natură ( sisteme abstracte, reale sau tehnice), pe baza unor principii generale.

Apelarea la tehnica modelării matematice, cu modele ușor de realizat și studiat, este o practică frecvent întâlnită în domeniile științelor exacte (fizică, chimie), științelor sociale și ingineresti, precum și în domeniul biologiei și al medicinei. [81]

Rezolvarea ecuațiilor matematice care descriu sistemele complexe a impus utilizarea progresivă a calculatoarelor, ceea ce conduce teoria sistemelor în sfera ciberneticii, din punct de vedere al prelucrării informației.[81].

Teoria modelării presupune existența a cinci elementele de bază :

- Sistemul real - cel supus observării și modelării, reprezintă sursa de date observabile
- Modelul – constituie imaginea prin care cercetătorul percepe sistemul real
- Cadrul experimental- reprezintă setul de date necesar modelării și circumstanțele în care a fost urmărit și analizat sistemul
- Modelul concentrat- reproduce comportamentul sistemului, cât mai apropiat de sistemul real
- Calculatorul – mijlocul de implementare a modelului concentrat.[84]

Teoria sistemelor caută să pună în evidență funcționalitatea sistemului printr-o descompunere convenabilă a acestuia în subsisteme cu structură bine definită, până la un anumit nivel de ierarhizare, ce poate ajunge la sistemul elementar, indivizibil. [81;7]

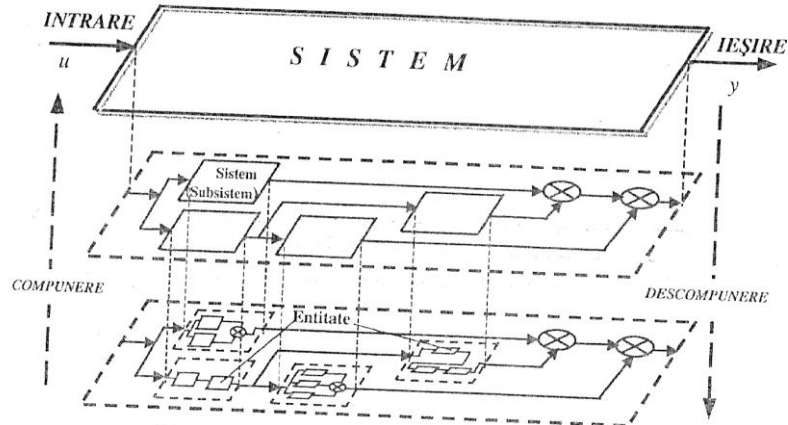


Fig.20 Reprezentarea grafică a unui sistem cu subsistemele componente [81]

Pe bază relațiilor de dependență între componentele sistemului, precum și a legilor fizico-chimice ce le guvernează, poate fi stabilită structura modelului.[6]

Este de preferat ca structura relațiilor ce reprezintă modelul, să nu fie prea complexă (pentru a nu irosi timp cu rezolvarea ecuațiilor), ci să fie suficient de detaliată pentru a corespunde scopului pentru care a fost studiat sistemul.[ 83]

### 1.7.2. Modelarea matematică. Clasificarea modelelor

Modelul matematic reprezintă ansamblul de relații matematice, ecuații și inecuații ce caracterizează interconectarea parametrilor constructivi ai unui sistem.

Etapele generale parcurse în vederea elaborării unui model matematic sunt redată în fig.21.

Pentru a se putea elabora un model corect și adecvat fenomenului sau sistemului studiat, este necesară o documentare laborioasă în domeniu și o cunoaștere detaliată a subiectului tratat.

Exista mai multe tipuri de modele:

A. În funcție de complexitatea obiectului cercetării dar și de disponibilitatea de resurse materiale ale cercetătorului, pot fi dezvoltate (1) modele teoretice, (2) experimentale și (3) computaționale (analitico-experimentale).[ 73; 83]

1. Modelele teoretice sau analitice se bazează pe cunoașterea legilor și principiilor fizico-chimice ale proceselor, concretizate prin scrierea ecuațiilor de bilanț sau de conservare a masei, energiei și informației, la care se atașează ecuațiile de stare sau de echilibru pentru calculul diferiților coeficienți care apar în ecuațiile de bilanț. [7]

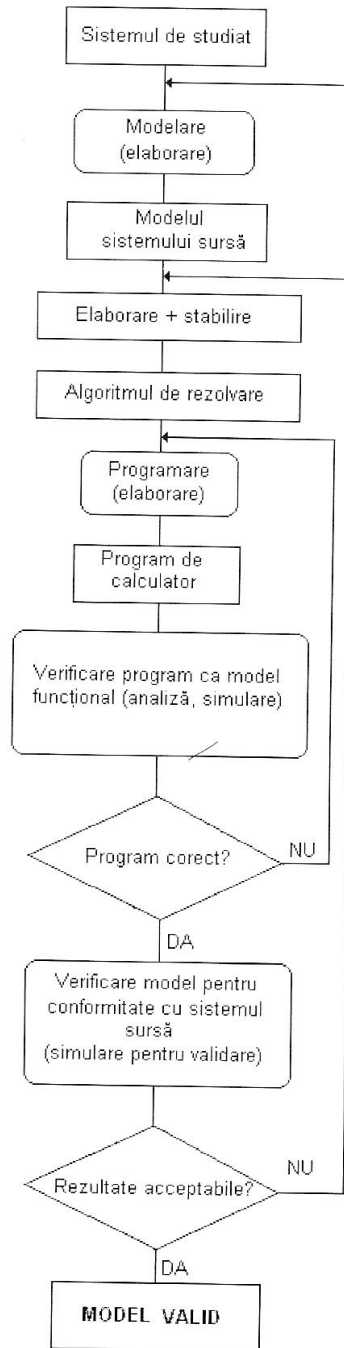


Fig.21 Etapele generale de elaborare a modelelor matematice [85]

Scrierea ecuațiilor de bilanț respectă principiul : [83]

$$\begin{aligned}
 & \text{Acumularea în} \quad \text{transportul spre interior} \quad \text{transportul spre exterior} \\
 & [\text{interiorul sistemului}] = [\text{prin suprafața sistemului}] - [\text{prin suprafața sistemului}] + \\
 & \qquad \qquad \qquad \text{Generare în} \qquad \qquad \qquad \text{dispariția în} \\
 & \qquad \qquad \qquad + [\text{interiorul sistemului}] - [\text{interiorul sistemului}]
 \end{aligned}$$

(ec.1)

$$\begin{aligned}
 & \text{A} \qquad \qquad = \text{I} \qquad - \qquad \text{E} \qquad \qquad + \text{Gr} \qquad - \text{Dr} \\
 & \text{acumulare} \qquad \text{intrări} \qquad \text{ieșiri} \qquad \text{generare} \qquad \text{dispariție}
 \end{aligned}$$

(ec.2)

Algoritmul general al modelării teoretice este prezentat în fig.22

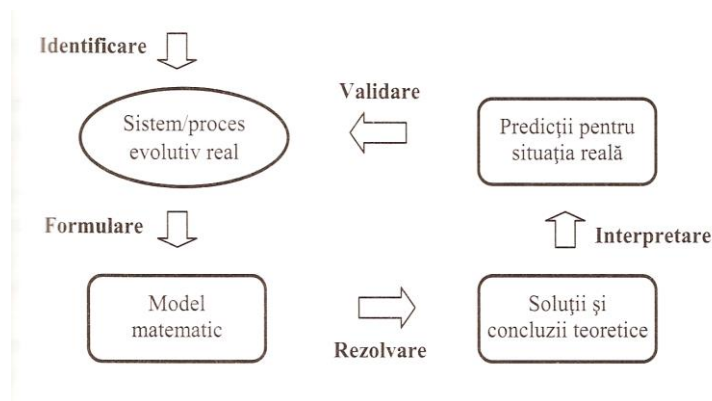


Fig.22. Algoritmul modelării teoretice a sistemelor [73]

Adaptarea ansamblului de ecuații matematice la restricțiile și limitele particulare sistemului real, oferă modelului matematic posibilitatea de a fi folosit pentru predicția comportamentului sistemului investigat.

Un rol important în stabilirea modelului matematic analitic îl au ipotezele simplificatoare care se adoptă asupra sistemului real ce trebuie modelat, astfel încât acesta să nu devină prea complex, prea riguros.

De aceste ipoteze simplificatoare trebuie ținut cont la o utilizare ulterioară a modelului matematic, deoarece acestea sunt responsabile de limitarea domeniului de utilizare a modelului. [86]

La construirea modelului trebuie să se aleagă o cale de compromis între gradul de rigurozitate a modelului și posibilitatea de soluționare numerică, pe cale computațională.

2. Modelele statistice sau experimentale se bazează exclusiv pe corelarea datelor experimentale.

Dacă modelele teoretice au o generalitate nelimitată, modelele experimentale se limitează exact la domeniul în care interdependențele au fost determinate.

Modelele experimentale exprimate adeseori într-o formă matematică simplă, polinomială sunt folosite mai ales atunci când procesul este prea complex, sau nu este suficient de bine cunoscut. [7]

Pentru sistemele cu grad mare de complexitate se preferă soluția descompunerii în subsisteme și stabilirea modelului matematic pentru fiecare subsistem în parte, urmată de descrierea relațiilor de interdependența între acestea.[83]

Expresiile matematice din cadrul modelelor experimentale sunt, în general, de o formă mai simplă, fie datorită reducerii preciziei de reprezentare a modelului real, fie datorită restrângerii domeniului de aplicabilitate a modelului. [7]

Realizarea efectivă a modelului matematic experimental se face prin Aplicarea a doua strategii diferite: (1) strategia Gauss-Seidl și (2) strategia Box Wilson. [73;87]

Strategia Gauss-Seidl, exemplificată în fig.23, reprezintă o abordare clasică de cercetare, prin care se consideră că doar unul din factorii de influență se modifică, ceilalți factori de influență fiind considerați temporar, invariabili.

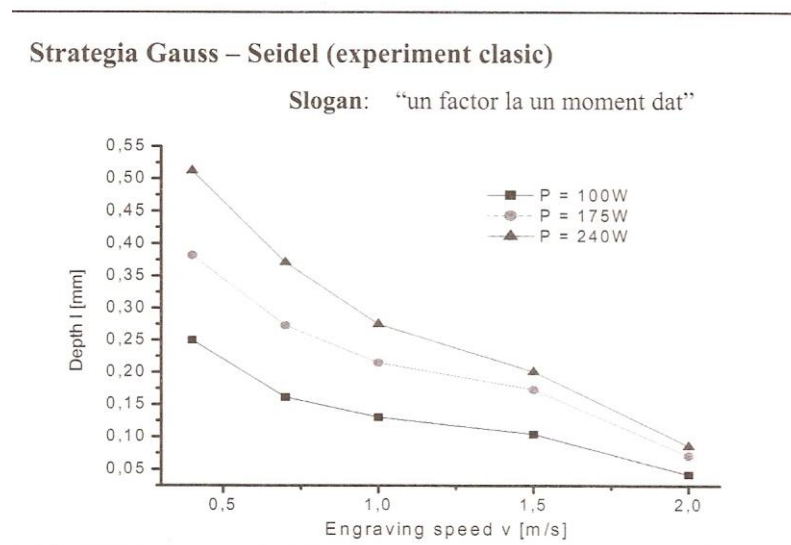


Fig.23 Strategie clasică de cercetare [73]

Dezavantajul acestei strategii este acela că la un număr foarte mare de factori, devine ineficientă și incomodă datorită volumului foarte mare de experimentări.

Strategia Box Wilson exemplificată în fig.24, este relativ recentă și reprezintă strategia de experimentare factorială, caracterizată prin faptul că la fiecare încercare experimentală se modifică toți factorii de influență, reducând considerabil volumul de lucru. [87]

Prin această strategie modernă se pot obține informații asupra direcției de deplasare a determinărilor fiind necesar un numărul minim de experimente pentru formularea concluziilor.

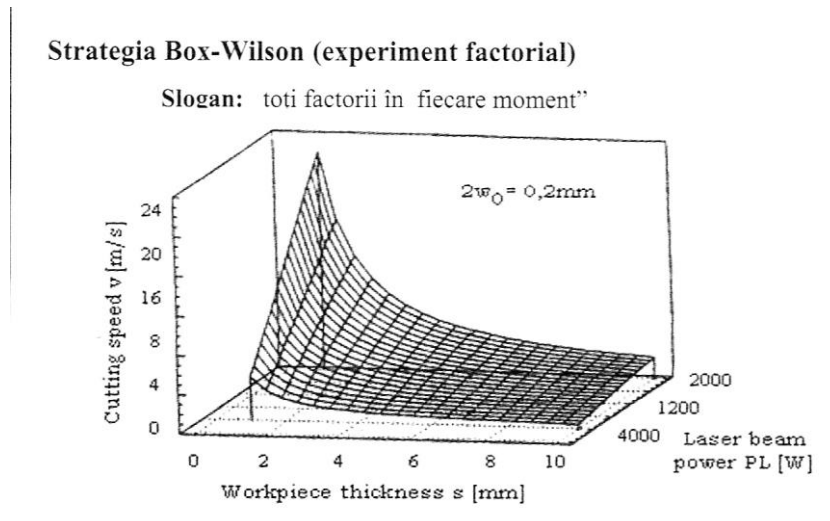


Fig.24. Strategia experimentării factoriale [73]

3. Modelele computaționale ( analitico-experimentale) sunt mult mai eficiente, întrucât combină avantajele modelării analitice cu cele ale modelării experimentale.

Corelarea cunoștințelor teoretice cu cele obținute pe bază de experiment în scopul elaborării modelului matematic, este redată în fig.25

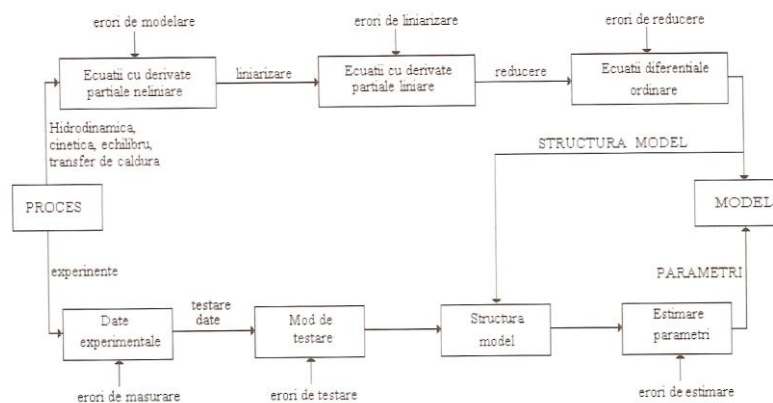


Fig.25 Algoritmul modelării analitico-experimentale.[83]



B. În cazul în care variabilele procesului se modifică în timp și spațiu atunci modelele sunt cu *parametrii distribuiți* și se pot reprezenta prin ecuații diferențiale cu derivate parțiale.

Dacă variabilele procesului sunt dependente doar de timp, atunci avem modele cu *parametrii concentrați*, reprezentate prin ecuații diferențiale obișnuite.

C. Dacă parametrii modelului nu se modifică în timp atunci modelul funcționează în *regim static*. Dacă variabilele își schimbă valoarea în timp vorbim despre modele în *regim dinamic*.

D. Modelele caracterizate prin lipsa variabilelor aleatoare se numesc *modele deterministe* și oferă în permanență aceleași predicții, pe când modelele cu multe variabile aleatoare se numesc *stochastice*, oferind mereu predicții diferite.

E. După tipul expresiei matematice se disting modele liniare (sub forma ecuațiilor de gradul întâi) și neliniare (orice ecuație polinomială în afara celei de gradul întâi)

#### 1.7.2.1. Etapele analizei de regresie din cadrul modelării experimentale.

Modelarea experimentală a sistemelor presupune parcurgerea a cinci etape : (a) inventarierea variabilelor, (b) alegerea formei modelului, (c) obținerea și testarea datelor, (d) determinarea coeficienților modelului, (e) testarea și aprecierea calității modelului. [88; 8]

##### A ) Inventarierea variabilelor.

Prima etapă a analizei de regresie o constituie listarea, analizarea și alegerea variabilelor semnificative. Pentru a face o alegere corectă a variabilelor semnificative este necesară o cunoaștere aprofundată a procesului studiat.

Reprezentarea corectă a interdependenței între variabilele procesului conduce la obținerea unui model matematic reușit.

Dacă variabilele ne semnificative ale procesului se elimină în mod natural, ignorarea unei variabile semnificative poate conduce la necorelarea datelor.

Sunt necesare totuși, un număr mare de date experimentale, pentru ca modelul ce urmează a fi elaborat să fie cât mai adecvat sistemului real.

Modelele statistice stabilesc relațiile între variabile, fără a explica, însă, relația lor de cauzalitate.

##### B) Alegerea formei modelului.

Pentru modelele matematice în regim staționar forma de bază este cea a sistemului cu ecuații algebrice. Dacă una din variabile este timpul, prin derivare se pot obține expresiile corespunzătoare modelelor nestaționare.

În funcție de numărul de variabile independente (de intrare) ale sistemului și cele dependente (de ieșire) se stabilește și numărul ecuațiilor modelului.



De asemenea, verificarea respectării ecuațiilor de conservare (bilanț masic, energetic sau termic) în cadrul fiecărui experiment constituie o altă metodă de testare a datelor.

#### D) Determinarea coeficienților modelului

Determinarea coeficienților modelului se poate face în funcție de forma modelului (liniară, neliniară) sau în funcție de numărul de experimente și numărul de coeficienți ce urmează a fi determinați.

Cea mai utilizată metoda pentru determinarea coeficienților ecuațiilor de regresie rămâne metoda celor mai mici pătrate. [8]

a) Aplicarea metodei celor mai mici pătrate în cazul dependenței liniare [90]

În cazul unui proces cu o singură intrare  $u$  și o singură ieșire  $y$ , dependența dintre variabile este liniară;

$$Y = a_0 + a_1 \cdot u \quad (\text{ec.7})$$

După obținerea setului de date  $(u_1, y_1) \dots (u_n, y_n)$  se aplică metoda celor mai mici pătrate în sensul minimizării sumei pătratelor abaterii valorilor măsurate față de cele calculate cu ec.7

$$F(a_0, a_1) = [y_1 - (a_0 + a_1 \cdot u_1)]^2 + \dots + [y_n - (a_0 + a_1 \cdot u_n)]^2 = \min \quad (\text{ec.8})$$

Derivatele parțiale în raport cu coeficienții  $a_0, a_1$  se egalează cu zero.

$$\begin{aligned} \frac{\partial F(a_0, a_1)}{\partial(a_0)} &= -2 \cdot \left[ n \cdot a_0 + a_1 \cdot \sum_{i=1}^n u_i - \sum_{i=1}^n \hat{y}_i \right] = 0 \\ \frac{\partial F(a_0, a_1)}{\partial(a_1)} &= -2 \cdot \left[ a_0 \cdot \sum_{i=1}^n u_i + a_1 \cdot \sum_{i=1}^n u_i^2 - \sum_{i=1}^n u_i \cdot \hat{y}_i \right] = 0 \end{aligned} \quad (\text{ec.9})$$

Prin rezolvarea sistemului (ec.10) se obțin coeficienții  $a_0, a_1$ :

$$\begin{bmatrix} n & \sum u_i \\ \sum u_i & \sum u_i^2 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} a_0 \\ a_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sum \hat{y}_i \\ \sum u_i \cdot \hat{y}_i \end{bmatrix} \quad (\text{ec.10})$$

b) Aplicarea metodei celor mai mici pătrate în cazul dependenței neliniare [90]

În cazul dependenței neliniare între variabilele procesului se disting două situații:

- Dependența nu este liniară dar poate fi liniarizată, prin logaritmare

$$y = k \cdot e^{a \cdot u} \quad (\text{ec.11})$$

se obține un sistem asemănător ec.10, în care  $a_0 = \ln(k)$  iar  $a_1 = a$

- Dependența nu este liniară dar nu poate fi liniarizată.

$$y = a_0 + a_1 \cdot u + a_2 \cdot u^2 \quad (\text{ec.12})$$

$$F(a_0, a_1, a_2) = \sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_i)^2 = \sum_{i=1}^n \left[ \hat{y}_i - (a_0 + a_1 \cdot u_i + a_2 \cdot u_i^2) \right]^2 \quad (\text{ec.13})$$

Derivatele parțiale în raport cu coeficienții  $a_0, a_1, a_2$  sunt egale cu zero și rezultă sistemul:

$$\begin{bmatrix} n & \sum u_i & \sum u_i^2 \\ \sum u_i & \sum u_i^2 & \sum u_i^3 \\ \sum u_i^2 & \sum u_i^3 & \sum u_i^4 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} a_0 \\ a_1 \\ a_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sum \hat{y}_i \\ \sum u_i \cdot \hat{y}_i \\ \sum u_i^2 \cdot \hat{y}_i \end{bmatrix} \quad (\text{ec.14})$$

Prin rezolvarea caruia se obțin coeficienții  $a_0, a_1, a_2$ .

c) Aplicarea metodei celor mai mici pătrate în cazul analizei de regresie multiplă.

Cel mai des întâlnit caz de modelare experimentală corespunde situației în care există mai multe intrări  $u_1, u_2, \dots, u_m$  și o singură ieșire  $y$ .

În acest caz, ecuația modelului matematic are forma

$$Y = a_0 + a_1 \cdot u_1 + \dots + a_m \cdot u_m \quad (\text{ec.15})$$

Prin minimizarea sumei abaterilor pătratice ale valorilor măsurate ale ieșirii față de cele calculate cu ec.15, se obțin coeficienții  $a_0, \dots, a_m$

$$F(a_0, \dots, a_m) = \sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_i)^2 = \min. \quad (\text{ec.16})$$

Dacă se notează cu  $U$  matricea valorilor măsurate ale variabilelor de intrare și cu  $Y$  vectorul valorilor măsurate ale variabilelor de ieșire, vectorul parametrilor modelului se calculează cu relația

$$A = (U^T \cdot U)^{-1} \cdot U^T \cdot Y \quad (\text{ec.17})$$

### E) Testarea modelului

Testarea modelului presupune compararea prezicerilor modelului cu datele furnizate de procesul real.

Testarea adecvanței modelului se face prin intermediul indicatorilor cantitativi, care reflectă gradul în care modelul creat este capabil să descrie sistemul real, sau prin intermediul testelor statistice. [8; 91].

Indicatorii cantitativi folosiți pot fi : abaterea medie, abaterea relativă medie (ec.18) în paralel cu abaterea maximă sau abaterea relativă maximă ( ec.19 ):

$$A_{r, med} = \frac{\sum_{j=1}^m \left| \frac{Y_j - y_j}{Y_j} \right|}{m} \quad (\text{ec.18})$$

abaterea relativă maximă

$$A_{r, max} = \max_{j=1 \dots m} \left| \frac{Y_j - y_j}{Y_j} \right| \quad (\text{ec.19})$$

Printre testele statistice de evaluare a adecvanței modelului se numără:

a. **Testul Fisher** ( Testul F).

Spre deosebire de testul omogenității a două dispersii (ec.6), testul Fisher pentru adecvanța modelului constă în raportarea dispersiei adecvanțelor ( $\sigma^2_{ad}$ ) la dispersia reproductibilității datelor ( $\sigma^2_y$ ) [8, 91]

$$F = \sigma^2_{ad} / \sigma^2_y \quad (\text{ec.20})$$

Dispersia adecvanțelor  $\sigma^2_{ad}$  sau dispersie datelor față de regresie, reprezintă măsura erorii modelului și se calculează conform formulei :

$$\sigma^2_{ad} = \sum_{j=1} (Y_j - y_j)^2 / (m - N_c) \quad (\text{ec.21})$$

În care  $(m - N_c)$  reprezintă numărul gradelor de libertate, ca diferență dintre numărul de date experimentale și numărul de constante ale ecuației.

Dispersia reproductibilității datelor,  $\sigma^2_y$ , sau dispersia datelor experimentale față de medie, reprezintă măsura erorilor experimentale și se calculează cu relația

$$\sigma^2_y = [\sigma^2_1 (n_1 - 1) + \dots + \sigma^2_N (n_N - 1)] / [(n_1 - 1) + \dots + (n_N - 1)] \quad (\text{ec.22})$$

sau

$$\sigma^2_y = \sum_{i=1}^N \sigma^2_i (n_i - 1) / \sum_{i=1}^N (n_i - 1) \quad (\text{ec.23})$$

În care N reprezintă punctele de efectuare a experimentelor și n numărul de experimente din fiecare punct.

Valoare calculată a testului Fisher  $F_c$  este comparată cu valoarea tabelată  $F_t$  existentă în literatura de specialitate.

În cazul în care  $F_c < F_t$  modelul se consideră adecvat și poate fi acceptat, cu condiția să nu fie simplificat .

În cazul în care  $F_c > F_t$  modelul nu se confirmă.

b. **Indicatorul preciziei modelului**  $R^2$  se calculează cu formula

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_{i\text{calc}} - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2} \quad (\text{ec.24})$$

c. **Coeficientul de corelare multiplă**  $R$ , se calculează cu formula :

$$R = \sqrt{1 - \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_{i\text{calc}})^2}{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2}} \quad (\text{ec.25):}$$

În care:  $n$  - este numărul de seturi de date;  
 $m$  - numărul variabilelor independente;  
 $y$  - variabila dependentă;  
 $y_{i\text{calc}}$  - valoarea rezultată pentru  $y$  pe baza ecuației de regresie;  
 $y_i$  - valoare experimentală, iar  
 $\bar{y}$  - valoare medie.

Coeficientul de corelare multiplă este o măsură a capacității globale de corelare a modelului cu datele experimentale, fapt pentru care se recomandă să fie mai mare de 90 %.

În cazul în care modelul nu este adecvat, se recurge la cele două variante de decizie:

- fie se completează datele experimentale, sau se modifică intervalul de variație al factorilor, lucru care nu implică modificarea formei modelului
- fie se reiau determinările experimentale și se stabilesc alte variabile semnificative, fapt care implică schimbarea formei modelului.

### 1.7.3. Simularea și optimizarea sistemelor

În cadrul operațiunilor de simulare sunt implicați trei factori importanți: sistemul real, modelul matematic și calculatorul.

Odată găsit modelul matematic se poate trece la etapa de simulare a procesului, în sensul realizării unor serii de aplicații și experimente cu ajutorul calculatorului.

Modele matematice bazate doar pe o serie de ecuații și inecuații matematice, nu sunt suficiente pentru a reda destul de bine realitatea și complexitatea proceselor naturale.

De aceea modelele matematice au fost completate cu ipoteze simplificatoare redată sub forma unor descrieri algoritmice de genul „if-then” sau „if-then-else”, care să permită imitarea comportării reale a sistemelor naturale, dar și conducerea acestora cu ajutorul calculatorului. [92].

Modelele de simulare construite pe baza modelelor matematice și logice, au ca finalitate un algoritm de calcul, care trebuie să descrie corect evoluția sistemului real studiat.

În același timp, algoritmul de calcul găsit trebuie să permită efectuarea de experimente prin rularea programelor de calculator, astfel încât să nu mai fie necesară efectuarea experimentelor reale, în situ.

Operațiunea de simulare presupune parcurgerea următoarelor faze [93]:

- formularea problemei
- culegerea datelor și testarea acestora
- crearea modelului de simulare
- testarea performanțelor modelului și validarea acestuia
- construirea algoritmului simulării
- validarea sistemului de simulare prin testarea programului pe un caz particular, cunoscut
- programarea experimentelor de simulare
- analizarea datelor simulate obținute

În fig.25 este redată schema logică generalizată a procesului de simulare [94].

Avantajul procesului de simulare constă în efectuarea experiențelor pe un model care reprezintă sistemul real, fapt ce conduce la reducerea costurilor dar și a timpului care ar fi fost necesar în cazul efectuării experiențelor reale.

Dacă prin tehnica modelării matematice se obțin modele ce permit reprezentarea cu o exactitate acceptabilă a sistemului real, simularea oferă o imagine care de fapt este o prelungire în spațiu și în timp a desfășurării unui proces, ce se presupune că funcționează în regim staționar. [94]

Prin urmare, simularea este o imitare a comportării unui sistem real.

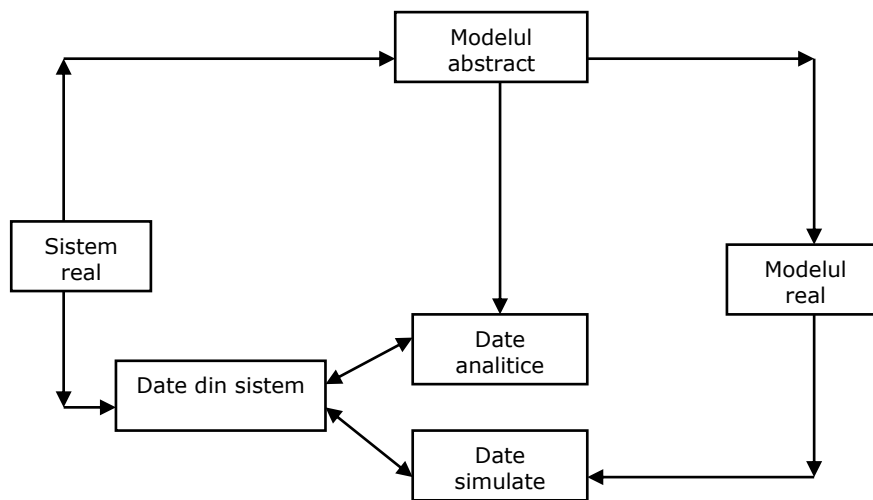


Fig.26. Schema logică generalizată a procesului de simulare [94]

Din multitudinea de experimente efectuate și de date obținute, trebuie alese acelea care conduc la cele mai bune condiții de desfășurare a unei anumite activități. [83]

Tehnica optimizării permite obținerea unor soluții optime dintr-un anumit punct de vedere, care odată ales, reprezintă criteriul de optimizare.

Criteriul de optimizare convenit (valoarea cea mai mică sau cea mai mare a variabilelor de decizie) se transpune într-o expresie matematică denumită funcție obiectiv, iar prin stabilirea unor restricții, soluția optimă poate fi găsită într-un anumit interval al șirului de valori variabile, denumit domeniu de căutare. [ 7, 83]

În general, optimizarea este un caz particular al perfecționării unui sistem [83] și poate fi aplicată în orice domeniu de activitate.

Aplicarea metodelor de optimizare în cadrul proceselor chimice industriale are drept consecințe creșterea calității produselor dar și economisirea materiilor prime [89]

Spre exemplu, necesitatea dezvoltării sistemelor termice industriale cu performanțe ridicate, concomitent cu reducerea costurilor de fabricație, a condus la aplicarea strategiei de micșorare a volumului echipamentelor cât și la realizarea mai multor funcțiuni într-un singur utilaj. [95]

Optimizarea poate deveni utilă atât în faza de proiectare a instalațiilor (în scopul reducerii cheltuielilor și a duratei investițiilor) cât și în cea de exploatare și conducerea automată a proceselor, în vederea determinării beneficiilor maxime. [83]

#### **1.7.4. Modele de calitate a apelor curgătoare**

Modelele de calitate a apei (MCA) sunt modele matematice care descriu evoluția concentrațiilor de poluanți ajunși în apele curgătoare.

Aceste modele sunt caracterizate prin trei coordonate : (1) temporală, cu referire la procesele dinamice sau staționare; (2) coordonata spațială și (3) componenta ecologică [16]

Cele mai frecvent utilizate modele de calitate a apei se referă la:

- transportul poluanților, care pune accent pe distribuția spațială a poluanților în apă, dar care analizează și descriu comportamentul unui singur poluant, fie el conservativ (metale grele) sau neconservativ (organici).

- modele orientate pe ecologie, care iau în considerare mulți parametri de calitate ai apei dar care ignoră transportul poluanților în corpul de apă .

Prin combinarea particularităților celor două tipuri de modele, s-ar putea obține un model de calitate a apei mai complex, compus atât din ecuații cu derivate parțiale neliniare – specifice modelelor de transport, cât și ecuații diferențiale ordinare, caracteristice modelelor orientate pe ecologie. Rezolvarea unor astfel de ecuații complexe ar necesita, însă, foarte mult timp.[16]

În același timp, trebuie ținut cont de faptul că anumite procese chimice și biochimice ce țin de transformarea anumitor constituenți, cât și anumite fenomene fizice legate de transferul de căldură între diferite medii (apă -aer ), nu au încă reprezentări teoretice general valabile, rămânând ca singura modalitate de rezolvare a problemei să fie efectuarea de experiențe și măsuratori în situ. [16]

Astfel de modele, construite pe bază datelor experimentale proprii unui tronson de râu sau unui curs de apă, sunt modelele statistice, care reușesc să descrie mult mai aproape de realitate comportamentul constituenților corpului de apă .



Prin urmare, s-a ajuns la concluzia că un model foarte complicat cu valabilitate universală nu este util, ci este recomandat să se recurgă la modele de calitate a apei mai simple dar care să corespundă problemei sau scopului propus [89;96]

Elaborarea unui MCA (model de calitate a apei) presupune parcurgerea unor etape:

- (1) definirea și caracterizarea sistemului propus (tronson de râu, lac de acumulare, sector fluvial),
- (2) stabilirea problemei de interes (eutrofizare, regimul oxigenului, concentrații de metale grele) și
- (3) a scopului urmărit prin realizarea modelului (predicția evoluției concentrațiilor, aprofundarea cunoașterii procesului, management, etc).[16]

Pentru elaborarea unui astfel de model sunt necesare atât cunoștințe teoretice, care să permită reprezentarea proceselor fizice, chimice sau biologice sub forma expresiilor matematice și rezolvarea lor, cât și cunoștințe experimentale, concretizate prin date măsurate la față locului și prin date privind hidrologia și morfologia sectorului de apă studiat.

Spre exemplu, în cazul deversării unui poluant într-un curs de apă de suprafață, poluantul este transportat în lungul curentului de apă prin fenomenul de advecție și răspândit în corpul de apă prin fenomenul de difuziune. Pe măsură ce poluantul este răspândit în tot râul, în lungime și lățime, concentrația lui scade.[96]

Prin intermediul tehnicilor de modelare a transportului de poluanți, se pot prezice profilele temporare ale concentrației poluantului, la diferite distanțe față de sursa de deversare.

În procesul de elaborare al unui model de calitate a apei, acesta poate suferi modificări sau chiar schimbări ale ecuațiilor matematice care au stat la baza lui, pe măsură ce apar noi informații .

În fig.27 sunt redate etapele parcurse în cadrul elaborării unui model de calitate al apei.

În cazul modelării matematice a proceselor de distribuție în apă a metalelor grele, trebuie ținut cont de faptul că acestea nu sunt implicate în procese de transformare chimică, de degradare sau de consum, ci doar de concentrare în lungul râului.[96].

Evoluția acestor poluanți conservativi este influențată de procesele de adsorbție, de sedimentare și de repunere în suspensie, [16] marea lor majoritate fiind transportați de-a lungul cursului de apă prin intermediul suspensiilor [97]

În practica modelării calității apei au fost dezvoltate mai multe produse software [96], care:

- să ofere predicții în timp real a transportului de poluanți neconservativi (MIKE11;WASP5)
- să simuleze scenarii de poluare ( BASINS, QUAL2K )
- să evalueze starea calității apei pe perioade lungi de timp ( QUASAR, QUESTOR) fără a oferi, însă, predicții detaliate în cazul poluărilor accidentale
- să simuleze transportul poluanților conservativi ( BASINS 3.1, CE-QUAL, METIMPRA, MIKE, QUESTOR, SWIM, WQMCAL)
- să cuantifice emisiile de nutrienți și metale grele în cursuri de apă de suprafață (MONERIS), model adecvat bazinelor hidrografice de dimensiuni mici, dar care nu poate fi extins la bazine hidrografice mari [98]

- să ofere predicția evoluției concentrațiilor de poluanți la nivelul unui bazin ( BASINS, MIKE BASIN)
- să cuantifice dinamica sedimentării / antrenării din sedimente (resuspensiei ) a metalelor grele ( MOIRA)

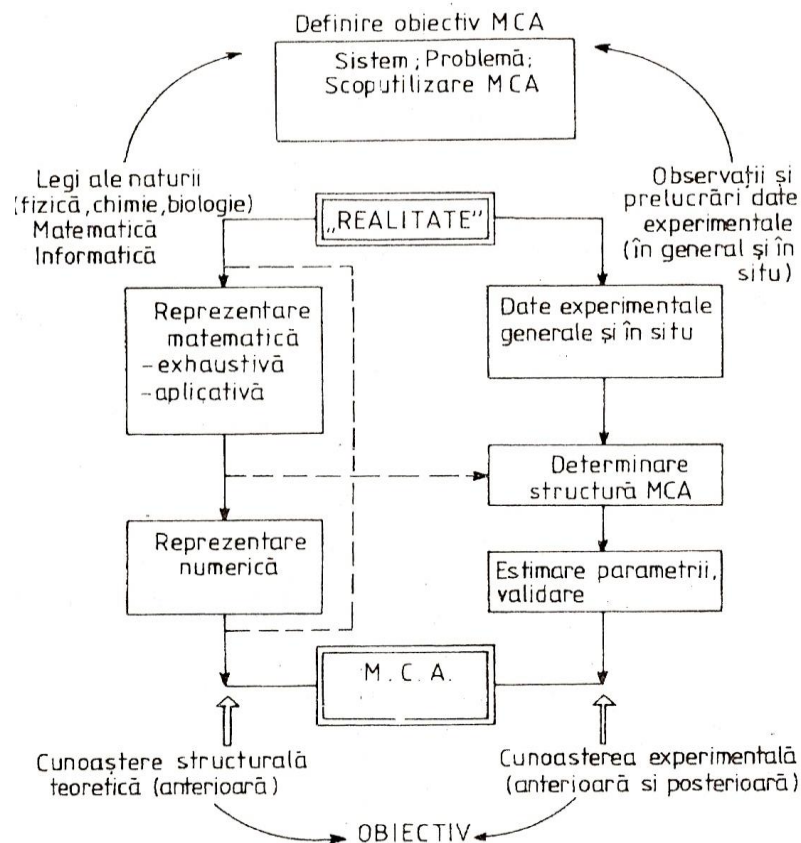


Fig.27. Etapele realizării unui model de calitate a apei.[16]

Aceste produse software sunt foarte folositoare, însă au și dezavantaje majore, întrucât aceste modele au fost dezvoltate pentru un anumit scop, iar un singur model nu poate oferi toate funcționalitățile necesare pentru modelarea calității apei.[96]

Pe de altă parte, resursele financiare, timpul și efortul experimental pentru implementarea unui astfel de program software, sunt considerabile.

De aceea este mult mai recomandabil, atât economic cât și tehnic, dezvoltarea unui model mai simplu, adaptat unui anumit curs de suprafață.

### 1.7.5 Elemente de teoria erorilor

Indiferent de domeniul abordat în procesul de cunoaștere, există în cercetarea științifică, la un moment dat, anumite probleme legate de aproximare și erori, precum și probleme legate de influența pe care acestea le au asupra preciziei rezultatelor obținute.

Cele mai multe probleme de inginerie în general, și de inginerie chimică, în particular, nu cunosc decât soluții numerice.

Cercetarea statistică presupune existența operațiilor de culegere și observare, filtrare, acumularea și sistematizare, prelucrare, analiză, interpretare și stocare a datelor statistice necesare pentru cunoașterea și conducerea proceselor în domeniul de interes.[99]

Derularea acestor procedee poate fi afectată de erori.

Eroarea este definită matematic ca fiind diferența între valoarea reală oarecare și rezultatul găsit pentru aceasta prin calcul sau măsurare.

$$E_x = x - x_m \quad (\text{ec. 26})$$

În ansamblu, în funcție de cauzele care le generează, erorile se pot clasifica astfel : [100]

- erori instrumentale; date de ansamblul erorilor de măsurare datorate mijloacelor tehnice prin intermediul cărora se obțin informațiile de măsurare
- erori de metodă; care se datorează imperfecțiunii metodelor utilizate pentru obținerea informației
- erori datorate operatorului uman depind de calitățile și condiția psiho-fizică a acestuia și în mod deosebit de atenție, de deprinderi specifice și de acuitate senzorială în privința recepției semnalelor care poartă informația de măsurare.

În timpul efectuării măsurătorilor se pot produce erori care au aceeași mărime, când procesul de măsurare se efectuează în condiții identice, sau erori care au mărime variabile.

După modul de apariție, erorile de măsurare se clasifică în [99] :

- erori grosolane (greșeli), care constau în abateri foarte mari, care produc denaturări puternice ale rezultatelor măsurătorilor. Ele pot proveni din manipulări greșite în timpul măsurătorilor, din neatenția sau lipsa de instruire a operatorului, din aplicarea unor metode de calcul inexacte, ori din citiri eronate. La repetarea măsurătorilor, aceste erori pot fi eliminate.

- erori sistematice, ce se datorează unor cauze bine determinate (reglarea sau etalonarea incorectă a aparatelor de măsurare, utilizarea unui aparat la o temperatură diferită de cea la care a fost etalonat sau reglat, introducerea unor simplificări sau utilizarea unor relații empirice, erori de instalare și asigurare a condițiilor de mediu constante pentru efectuarea măsurătorilor.

- erori aleatoare (accidentale, întâmplătoare), care nu sunt controlabile și care pot proveni ca urmare a interacțiunilor experimentului cu alte procese și fenomene ce se desfășoară simultan.

Erorile întâmplătoare sau aleatoare sunt determinate de factori care acționează aleatoriu de la o măsurare la alta, chiar dacă măsurătorile sunt efectuate practic în condiții identice.

Studiul global al erorilor aleatorii se bazează pe metode ale statisticii matematice.

Astfel, parametrii statistici cei mai importanți sunt: [100]

- media aritmetică:  $\bar{M}_a = \frac{1}{m} \sum_{n=1}^m M_n$  ; ( ec. 27 )

- media geometrică:  $\bar{M}_g = (M_1 \cdot M_2 \cdot \dots \cdot M_m)^{\frac{1}{m}}$  ( ec.28 )

- media pătratică:  $\bar{M}_p = \sqrt{\frac{(M_1^2 + M_2^2 + \dots + M_m^2)}{m}}$  ( ec.29 )

În care  $M_1, M_2, \dots, M_m$ , reprezintă un sir de valori obținut prin măsurarea repetată a unei mărimi  $M$

Erorile sistematice și cele întâmplătoare determină exactitatea, respectiv precizia măsurătorilor.

Conform teoriei erorilor de măsurare, precizia de măsurare a unei mărimi poate fi evaluată prin mai mulți indicatori, denumiți indici ai preciziei de măsurare [94;101;102]:

- eroarea standard:  $\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^m (M_n - \bar{M}_a)^2}{m-1}}$  (ec.30 )

- eroarea probabilă:  $\varepsilon = 0,6745 \cdot \sigma$  (ec.31 )

- eroarea medie absolută:  $\delta = 0,7979 \cdot \sigma$  (ec.32 )

- măsura preciziei:  $h = 0,7071 \frac{1}{\sigma}$  ( ec.33 )

În mod curent se folosește eroarea standard, denumită și eroare medie pătratică, pătratul acesteia reprezentând dispersia erorilor.

Cunoașterea erorii standard permite determinarea câmpului de împrăștiere a mărimilor experimentale  $\varphi$ , care este  $6\sigma$ , și în care sunt cuprinse peste 99% din valorile mărimii măsurate experimental [94;.103].

Cea mai bună valoare pentru o mărime pentru care s-a obținut prin măsurători un șir de valori este condiționată de minimul sumei pătratelor erorilor, luate față de o mărime de referință care este tocmai cea căutată.

În fig. 28 este reprezentat câmpul de împrăștiere al mărimilor a căror medie este  $\bar{M}_a$

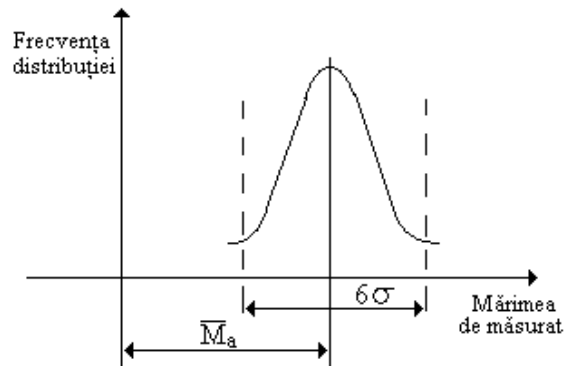


Fig. 28 . Câmpul de împrăștiere al mărimilor a căror medie este  $\bar{M}_a$

În marea majoritate a situațiilor mărimea adevărată a erorii întâmplătoare rămâne necunoscută deoarece rămâne necunoscută valoarea adevărată a mărimii măsurate.

După modul de calcul erorile pot fi : absolute, relative și raportate. [104]

a) Eroarea absolută  $\Delta X$  este diferența dintre valoarea măsurată  $X$  și valoarea adevărată a mărimii măsurate  $X_e$  :

$$\Delta X = X - X_e \quad (\text{ec.34})$$

Eroarea absolută are aceleași dimensiuni fizice ca și mărimea măsurată și se exprimă în aceleași unități de măsură.

Valoarea  $\Delta X$  poate fi negativă sau pozitivă

În aceste cazuri eroarea absolută se definește ca fiind modulul diferenței dintre valoarea exactă și valoarea aproximativă .

$$\Delta X = | X - X_e | \quad (\text{ec. 35})$$

Eroarea absolută nu este un indice suficient pentru estimarea exactității calculului sau măsurătorilor.

Pentru a determina calitatea măsurătorii (calculului) se calculează eroarea relativă

b) Eroarea relativă este raportul dintre eroarea absolută și valoarea mărimii măsurate:

$$E_{rX} = \frac{\Delta X}{X_e} = \frac{X - X_e}{X_e} \quad (\text{ec.36})$$

$$E_{rX} = \frac{\Delta X}{X_e} \cdot 100 \quad [\%] \quad (\text{ec.37})$$

$$E_{rX} = \frac{\Delta X}{X_e} \cdot 10^6 \quad [\text{p.p.m.}] \quad (\text{ec.38})$$

Eroarea relativă poate fi exprimată ca un număr adimensional, în procente sau în părți pe milion .

c) Eroarea raportată este raportul dintre eroarea absolută maximă și o valoare convențională  $X_c$  a mărimii de măsurat:

$$E_R = \frac{|\Delta X_{\max}|}{X_c} \cdot 100 \quad [\%] \quad (\text{ec.39})$$

În prelucrarea datelor experimentale, prin toate metodele folosite, se urmărește atât aflarea mărimii celei mai apropiate de mărimea reală, cât și găsirea unui interval de valori în care să se găsească, cu siguranță, valoarea adevărată a mărimii măsurate.

Intervalul în care se estimează că se află valoarea adevărată a măsurandului se numește incertitudine de măsurare [105]

În fig. 29 au fost reprezentate grafic noțiunile abordate anterior privind valoarea adevărată, valoarea măsurată, eroarea de măsurare și incertitudinea de măsurare.

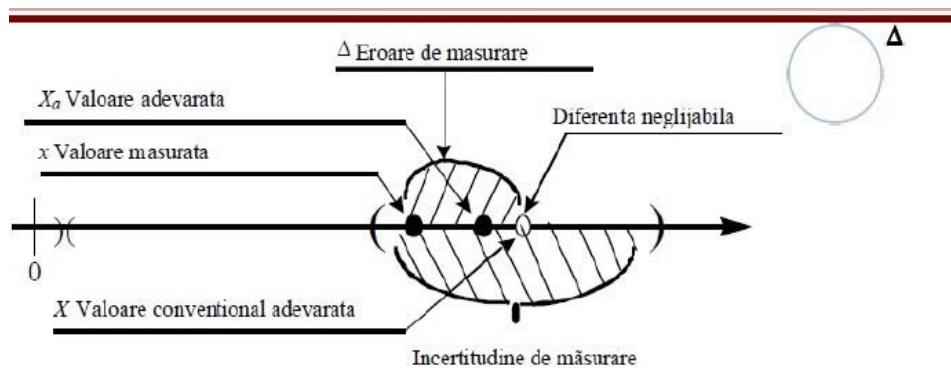


Fig.29 Reprezentare grafică pentru valoarea adevărată, valoarea măsurată, eroarea de măsurare și incertitudinea de măsurare [105]

## **PARTEA II. CERCETĂRI EXPERIMENTALE**

### **2.1. Direcțiile de cercetare abordate**

Direcțiile de cercetare abordate în partea experimentală a tezei au fost :

1. Evaluarea concentrațiilor de metale grele din apele Dunării, pe sectorul fluvial Baziaș-Gruia-Pristol și compararea cu valorile standard prevăzute în legislația românească.

2. Studiul dependenței concentrației metalelor grele funcție de parametrii fizico-chimici ai apei : temperatură, debit, duritate.

3. Deducerea unei ecuații de bilanț masic pentru emisia și distribuția metalelor grele în apa de suprafață, particularizată pentru Arsen

4. Influența surselor de poluare asupra concentrațiilor de metale grele în apele fluviului Dunărea, pe sectorul Moldova Veche – Svinița (comportarea dinamică, caracterizarea fenomenelor ce însoțesc transportul de metale grele și compararea rezultatelor cu standardele românești în vigoare).

5. Studiul variației multianuale a concentrațiilor de metale grele în sedimentele fluviului Dunărea de pe sectorul românesc Baziaș – Gruia (reprezentări grafice; determinarea influenței profilului albiei Dunării asupra fenomenelor de sedimentare și acumulare a metalelor grele) .

6. Compararea rezultatelor experimentale obținute la analiza sedimentelor din apele Dunării prin două metode : fluorescența de raze X ( FRX ) și Spectrometria de absorbție atomică ( AAS )

7. Obținerea de modele matematice statistice pentru caracterizarea variației concentrațiilor de Fier din apă funcție de o serie de parametrii fizico-chimici ai fluviului Dunărea (debit, temperatura, pH, materii în suspensie, duritate, turbiditate, conductivitate electrică)

#### **2.1.1. Tehnica de abordare a studiilor efectuate**

Cercetările experimentale au fost realizate prin parcurgerea mai multor etape, concretizate prin :

(1) recoltarea de probe de apă, sedimente și plante din fluviul Dunărea,  
(2) efectuarea analizelor fizico-chimice în laboratoarele Facultății de Chimie Industrială și Ingineria Mediului din Universitatea POLITEHNICA Timișoara,

(3) crearea unei baze de date experimentale cu indicatorii de calitate ai fluviului Dunărea, monitorizati în perioada 2008 -2011,

(4) urmărirea influenței parametrilor măsurați asupra indicatorilor de calitate urmăriți

(5) prelucrarea datelor experimentale cu ajutorul programelor de calcul specifice în scopul determinării unor modele de predicție a evoluției concentrațiilor de metale grele în raport cu sursele de poluare existente.

## 2.2. Metode experimentale utilizate, materiale, echipamente și aparatură

### 2.2.1 Analiza parametrilor fizico-chimici ai apelor studiate.

În vederea caracterizării din punct de vedere fizico-chimic a apelor fluviului Dunărea, precum și a determinării concentrațiilor de metale grele în apă, sedimente, plante și pești, a fost necesară utilizarea de metode de analiză și aparatură, care să satisfacă sistemul de management al calității și standardul internațional de calitate SR EN ISO 17025 : 2005.[106]

#### 2.2.1.1. Măsurarea pH-ului și a temperaturii apei

##### Principiul metodei

Prin noțiunea de pH se exprimă activitatea ionilor de hidrogen dintr-o soluție apoasă, indicând, de fapt, aciditatea probei analizate, pe o scară de la 0-7, sau bazicitatea probei, pe o scară de la 7-14.

O probă neutră de apă are valoarea pH-ului 7.

Principiul metodei de măsurarea a pH-ului, cu ajutorul aparatelor standardizate, se bazează pe determinarea potențialului electric dintre electrodul de sticlă și electrozii de referință.[107]

Întrucât pH-ul reprezintă logaritmul cu semn schimbat al concentrațiilor ionilor de hidrogen, o probă cu un pH de valoare mai mică indică de fapt o aciditate mai mare.

##### Mod de lucru

Pentru determinarea în situ a pH-ului și a temperaturii apei de Dunăre s-a folosit un pH/Termometru impermeabil cu domeniu extins, aparat portabil, tip HANNA HI 991001, reprezentat în fig.30;



Fig. 30. pH/Termo- metru portabil [107]

Pentru aceeași probă măsurătorile s-au efectuat de două ori, diferența dintre măsurători fiind mai mică de 0,1 unități de pH.

Determinarea cu exactitate a pH-ului este importantă, deoarece concentrația metalelor grele este dependentă de variația pH-ului apei.



### 2.2.1.2. Măsurarea durității apei .[68;108]

Măsurarea durității apei implică determinarea conținutului total de calciu și magneziu din apa de analizat.

În funcție de natura sărurilor din apă se deosebesc: (1) duritate temporară și (2) duritate permanentă.

Duritatea temporară este dată de conținutul de hidrocarbonați de Ca și Mg, care se descompun foarte ușor în carbonați, în prezența temperaturii, iar duritatea permanentă este conferită de sulfați, cloruri și azotați de Ca și Mg care persistă în apă chiar și după fierbere.

Duritatea totală este dată de suma dintre cele două forme de duritate și se exprimă în grade de duritate, care pot fi germane, britanice, franceze și americane.

#### Metoda de lucru [108]

Determinarea durității totale a probelor de apă recoltate din Dunăre, s-a realizat în laborator, prin metoda titrării cu EDTA.

Reactivii folosiți au fost : soluție EDTA, Calciu soluție etalon de referință, Mordant negru 11 și soluție tampon .

Într-un pahar Erlenmayer de 250 ml se pun 50 ml proba de apă de analizat, se adaugă 4 ml soluție tampon și 3 picături de Negru mordant 11.

Culoarea soluției devine roșu intens sau violet, la pH 10.

Se titrează imediat cu sol EDTA sub continuă agitare, până la dispariția ultimei nuanțe de culoare roșie și obținerea unei culori albastru net, fără irizații violete.

Punctul final al titrării se atinge atunci când, adăugând o picătură de sol.EDTA, culoarea nu se mai schimbă.

Instalația de titrare utilizată pentru determinarea durității apei în laborator este redată în fig.31



Fig.31 Instalație de titrare pentru determinarea durității apei

### 2.2.2. Determinarea conținutului de metale grele din probele de analizat

Conținutul de metale grele din probele lichide sau solide, supuse analizei s-a determinat în laborator, prin intermediul metodelor standardizate:

- (1) spectrometria de absorbție atomică (AAS) cu atomizarea probelor în flacără sau în cuptor;
- (2) fluorescența de raze X (FRX) și
- (3) Spectrometria de masă cu plasmă cuplată inductiv (ICP - MS).

În cele ce urmează se va descrie fiecare metodă de lucru în parte.

#### 2.2.2.1. Spectrometria de absorbție atomică (AAS)

Principiul metodei.[109]

Spectrometria de absorbție atomică(AAS) face parte din metodele optice UV-VIS. Spectrometria de absorbție atomică se bazează pe capacitatea atomilor liberi ai elementului de analizat, de a absorbi lumina specifică elementului.

Metoda de lucru

O sursă de lumină provenită de la o lampă cu catod cavitărilor, selectată în funcție de elementul de analizat, emite radiații la o lungime de undă specifică fiecărui element. Fasciculul liminos emis străbate flacăra care conține vaporii atomici ai probei de analizat.

Atomii elementului de analizat absorb o parte din radiația sursei, determinând o scădere a puterii radiante transmise prin flacără. Semnalul luminos transmis prin flacără este preluat de un fotodetector, este transformat într-un semnal electric, amplificat și apoi transformat într-o mărime digitală care se afișează pe ecranul unui calculator.[110]

Concentrația unui element dintr-o probă este determinată prin compararea absorbției din probă cu absorbția soluțiilor calibrate.

La temperatura obișnuită, singurul metal care poate furniza vaporii de atomi liberi este mercurul.

Pentru celelalte metale grele se folosesc ca mijloace de evaporare și atomizare :

- flacăra – tehnică simbolizată FAAS, în care proba este atomizată și aspirată într-un arzător, într-o flacără a unui gaz combustibil și a unui gaz oxidant (acetilenă și aer)
- evaporarea electrotermică, prin intermediul cuptorului cu grafit - tehnica fiind simbolizată GF-AAS, în care un tub de grafit, care se poate încălzi, se folosește ca dispozitiv de atomizare. Metoda este una foarte precisă și de înaltă performanță însă necesită programe foarte lungi de temperaturi [110,111]

În fig.32.au fost redate Spectrometrele de absorbție atomică cu cuptor de grafit (a) și cu flacără (b), utilizate în laborator pentru determinarea metalelor .



Fig.32. Spectrometru de absorbție atomică pentru determinări de metale  
a) cu cuptor de grafit; b) cu flacără

Dezavantajul acestor metode este acela că necesită o etalonare inițială sau continuă a aparatului și costuri mari pentru lămpile cu catod cavitat specifice fiecăruia element de analizat.

Pe de altă parte, timpul îndelungat necesar pregătirii probelor pentru analizarea prin aceste metode, cât și procedura de analizare în sine, constituie un mare dezavantaj.

#### 2.2.2.2. Florescența de raze X

Principiul metodei:

Florescența de raze X se bazează pe excitarea probei metalice de analizat, cu raze X și observarea razelor X emise, caracteristice fiecărui element. [112]

O reprezentare sugestivă a principiului acestei metode de analiză a fost redată în fig.33

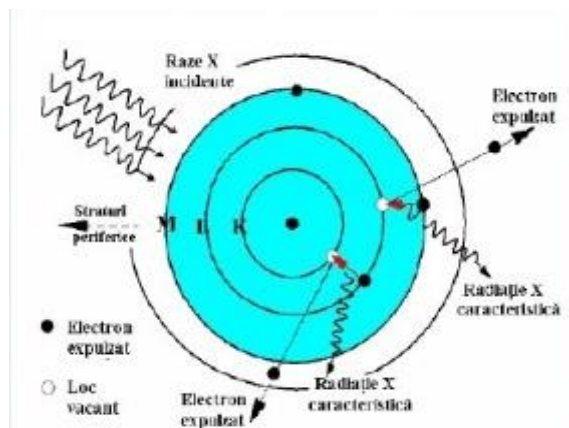


Fig.33. Principiul metodei de analiză cu raze X [112]

Florescența de raze X este o metodă instrumentală de analiză, care permite atât identificarea elementelor chimice constitutive ale unei probe, cât și

determinarea masei sau concentrației acestora, având o limită de detecție de ordinul zecilor de ppm. [113]

Instrumentul folosit pentru determinarea metalelor dintr-o probă de analizat este prezentat în fig.34



Fig.34. Aparatul NITON XL3t pentru determinarea metalelor [112]

#### Metoda de lucru

Aparatul NITON XL3t, cu care s-au realizat în laborator determinările de metale grele din probele de sedimente, este de fapt un Spectrometru portabil, care are în dotare unul din cele mai versatile tuburi de raze X. [112]

Au fost analizate mostre de sedimente, care au fost prelucrate în laborator prin operațiuni de uscare repetată, mojarare și cântărire, deoarece metoda necesită ca probele să fie omogene.

Odată prelevate, probele trebuie să fie manipulate cu grijă, deoarece sensibilitatea spectrometrelor moderne este atât de mare încât detectează chiar și amprentele operatorului, lucru care ar putea conduce la perturbarea analizelor. [114]

Probele de analizat, care pot fi solide, pulberi sau lichide, sunt plasate într-un suport și introduse în spectrometrul portabil.

#### Analiza chimică cantitativă a probei [114]

Pentru determinarea concentrațiilor elementelor din proba cu compoziție necunoscută este necesară trasarea curbelor de calibrare.

Acestea se obțin prin analizarea unui număr de probe standard, a căror concentrație  $C_i$  în elementul căutat, este cunoscută.

Se măsoară intensitatea  $I_i$  a probei standard, apoi se trasează curba de calibrare liniară sau pătratică pentru perechile de valori ale intensității și concentrației.

Concentrația se exprimă prin formula

$$C_i = b_i + m_i I_i + m_{ii} I_i^2 \quad (\text{ec.40})$$

În care

$C_i$  = concentrația elementului  $i$

$b_i$  = fondul spectral

$m_i$  = coeficient al termenului liniar

$I_i$  = intensitatea măsurată

$m_{ii}$  = coeficient al termenului pătratic (în cazul aproximării liniare devine zero)

### 2.2.2.3 Spectrometria de masă cu plasmă cuplată inductiv (ICPMS)

Spectrometria de masă cu plasmă cuplată inductiv este una din cele mai performante tehnici de analiză, care permite ca toate metalele, precum și unele non metale să fie determinate cvasi-simultan, cu o capacitate de detecție foarte bună.[111]

Se pot supune analizei probe de metale cu concentrații foarte mici, de ordinul 1-10 părți per trilion (ppt).

Principalul avantaj al acestei metode, în comparație cu spectrometria de absorbție atomică (AAS), constă în capacitatea de a fi detectate toate elementele simultan, ceea ce contribuie substanțial la reducerea timpului necesar analizării probei.

În plus, metoda ICPMS determină nu numai cantitatea totală dintr-un anumit element, ci și forma chimică a acestuia. [115]

Aparatul cu care se analizează metalele se numește Spectrometru de masă cu plasmă cuplată inductiv și este redat în fig.35.

#### Principiul metodei

Metoda ICPMS se bazează pe combinarea folosirii plasmei cuplată inductiv, ca metoda de ionizare a probei, cu folosirea spectrometriei de masă, ca metoda de separare și detecție a ionilor.[115]

Plasma necesară acestei metode este produsă prin cuplarea inductivă a unui gaz ionizabil cu câmpul magnetic al unei surse de radiofrecvență sau câmpul electric al unei surse de microunde. [112]

Temperatura produsă de emisia prin plasmă este mult mai înaltă față de emisia în flacără și nu depinde de un proces de combustie, lucru care face ca randamentul procesului de excitație să fie mult mai mare. [112]



Fig.35. Spectrometru de masă cu plasmă cuplată inductiv (ICPMS) [116]

### Metoda de lucru

Se reglează parametrii instrumentali ai sistemului ICP-MS în conformitate cu instrucțiunile producătorului.

Cu aproximativ 30 minute înainte de măsurare, se ajustează aparatul la condițiile de lucru. Se reglează aparatul cu ajutorul unei soluții de optimizare care servește la etalonarea masică și pentru optimizarea condițiilor de funcționare ale aparatului.

Se precizează masele atomice relative și corecțiile corespunzătoare.

Se etalonează sistemul ICP-MS cu ajutorul soluțiilor de etalonare martor și a soluțiilor de etalonare monoelement și se realizează graficul de etalonare.

Se măsoară probele și se citește concentrația prin afișare electronică [117]

## **2.3. Prezentarea studiilor efectuate**

Studiile efectuate în cadrul prezentei teze au avut ca scop încadrarea în direcțiile de cercetare abordate, prezentate la punctul 2.1.

Prin intermediul acestor studii s-a urmărit punerea în evidență și cunoașterea nivelului actual al concentrațiilor de metale grele existente atât în apa cât și în sedimentele fluviului Dunărea și compararea cu concentrațiile maxim admisibile prevăzute de legislația de mediu în vigoare, dar mai ales de legislația specifică din domeniul apelor.

Această comparare a avut ca scop identificarea zonelor „nevralgice” ale Dunării, acele sectoare fluviale care ar putea crea probleme datorită concentrațiilor mari de metale grele existente în sedimente și care, în cazul debitelor mari sau al viiturilor pe Dunăre, ar putea fi antrenate din patul albiei în corpul de apă, contribuind astfel la ridicarea gradului de poluare a apei.

Totodată, studiile efectuate în cadrul acestei teze, au avut ca „obiectiv principal” obținerea mai multor modele matematice cu ajutorul cărora să poată fi descrisă atât dependența concentrațiilor metalelor grele de parametrii fizico-chimici ai apelor curgătoare, cât și tendința de variație în timp a concentrațiilor de metale grele, astfel încât să poată fi făcute, cu ușurință, predicții asupra evoluției acestora.

Pentru efectuarea părții experimentale propuse în cadrul acestei teze, cât și aducerea la îndeplinire a obiectivelor menționate, s-a recurs la o acțiune absolut ingenioasă, dar și complexă, în același timp, care a vizat recoltarea de probe de apă sedimente și plante din diferite locații ale fluviului Dunărea, pe o distanță de aproximativ 70 de kilometri.

Această acțiune temerară a avut și scopul de a pune în evidență existența unor surse de poluare ale apelor Dunării, surse care, inițial, au fost identificate prin intermediul diagramelor cauză-efect și presupuse a fi potențial poluatoare.

În vederea reducerii cheltuielilor aferente realizării experimentelor pe Dunăre, dar mai ales în vederea reducerii poluării apei, s-a renunțat la utilizarea bărcilor cu motor necesare recoltării de probe și s-a apelat la serviciile unui scafandru profesionist, astfel că prelevarea probelor s-a făcut cu mult mai mare exactitate.

Analiza probelor recoltate a necesitat utilizarea unei baze materiale laborioase, ce a inclus și aparatură de laborator de ultimă generație, cu performanțe ridicate. Aceasta a condus la obținerea de date experimentale cu un coeficient bun de siguranță.

Utilizarea tehnicilor moderne de prelucrare computerizată a datelor experimentale, a condus la obținerea rapidă a unor rezultate și a unor grafice tridimensionale foarte sugestive din punct de vedere vizual, fiind ușor de urmărit.

În continuare se prezintă cercetările experimentale ca studii de caz de sine stătătoare, urmărindu-se: (1) stabilirea unor obiective, specifice fiecărui caz în parte, (2) descrierea cât mai cuprinzătoare a lucrărilor efectuate, (3) a părții experimentale realizate (prin menționarea aparaturii și a metodelor standardizate de laborator folosite), precum și (4) prelucrarea datelor experimentale, urmată de (5) comentarii și concluzii desprinse în urma analizării acțiunilor întreprinse la fiecare caz în parte.

Urmărind structura generală a unui model conceptual de tip INTRĂRI-IEȘIRI, a fost concepută o schemă logică a acțiunilor întreprinse în cadrul programului experimental de cercetare, redată în fig. 36 .

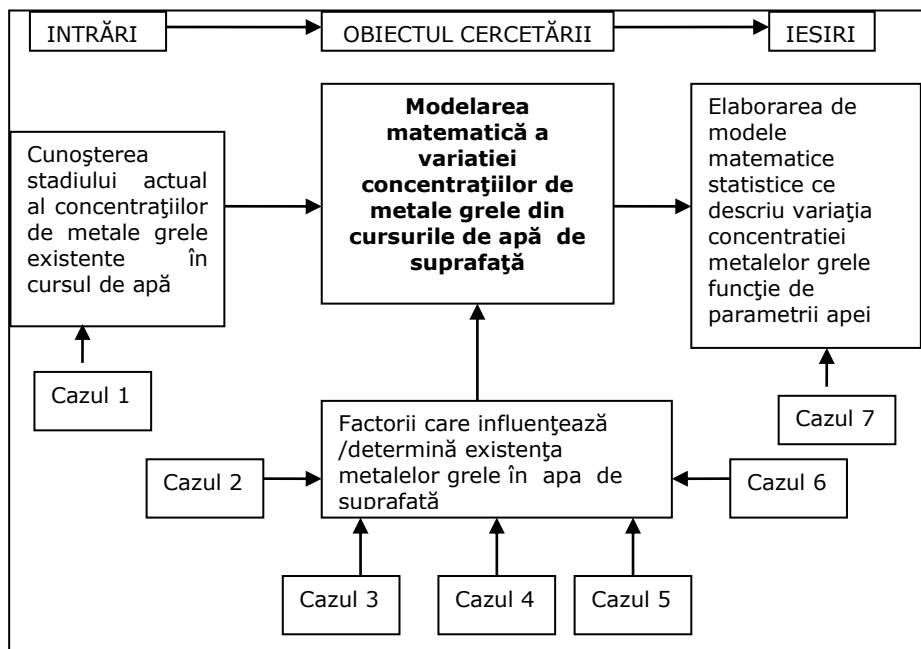


Fig.36 Schema logică a acțiunilor întreprinse în cadrul programului de cercetare

Prin această reprezentare grafică intuitivă a întregului program experimental, s-a pus în evidență atât obiectivul principal al cercetării, cât și locul, rolul și importanța fiecăreia din cele 7 direcții de cercetare abordate.

### **2.3.1. Cazul 1. Evaluarea concentrațiilor de metale grele din apele Dunării, pe sectorul fluvial Baziaș-Gruia-Pristol și compararea cu valorile standard prevăzute în legislația românească**

#### **2.3.1.1. Introducere**

Obiectivele urmărite în cadrul acestui studiu sunt :

- Determinarea concentrațiilor de metale grele existente în Dunăre, pe sectorul fluvial Baziaș – amonte Drobeta Turnu Severin – Gruia – Pistol, în vederea cunoașterii stadiului actual al nivelului de poluare .
- crearea unei baze de date, la nivelul anului 2009, privind concentrațiile de metale grele dizolvate ( sub formă ionică) în apă și principalii parametri fizico-chimici ai apei ( temperatură, debit, duritate, materii în suspensie)
- compararea valorilor obținute cu limitele standard ale concentrațiilor poluanților toxici specifici (metale grele) de origine naturală, prevăzute de standardele de calitate chimice și fizico-chimice în apă .
- compararea valorilor obținute cu valorile limită impuse de standardele de potabilizare prevăzute de HG 100/2002 privind caracteristicile apei de suprafață folosite pentru potabilizare, pentru a putea vedea dacă apa de Dunărea este adecvată pentru folosire în scopul potabilizării.
- clasificarea apelor Dunării, din sectorul studiat, într-una din cele 5 categorii de calitate a apelor de suprafață, prevăzut de Ord.161/2005 privind aprobarea Normativului privind clasificarea calității apelor de suprafață în vederea stabilirii stării ecologice a corpurilor de apă.

#### **2.3.1.2. Descrierea lucrărilor efectuate**

Pentru construirea bazei de date necesare, au fost prelevate și analizate probe de apă din 4 locații diferite ale fluviului Dunărea : Baziaș-km 1071 (la intrarea în țară a fluviului Dunărea), Amonte Dr.Tr.Severin – km 932 (ca sursă de alimentare cu apă a municipiului Drobeta Turnu Severin), Gruia – km 851(în aval de Hidrocentrala Porțile de Fier II) și Pistol – km 836,7 (localitate aflată la granița României cu Serbia și Bulgaria) .

Frecvența de prelevare a probelor de apă a fost lunară, pe întreaga perioadă a anului 2009.

Analiza probelor de apă s-a realizat în laboratoarele Sistemului de Gospodărire a Apelor Mehedinți.

Determinarea concentrației de metale grele s-a efectuat folosind metode analitice de laborator ca Spectrofotometria atomică de absorbție cu cuptor de grafit pentru concentrații ale metalelor (Zn, Cu, Cr, Cd și Ni) de ordinul  $\mu\text{g/l}$  și Spectrofotometria atomică de absorbție în flacără, pentru concentrații de ordinul  $\text{mg/l}$  ale Fe, Mn.

Deși metoda Spectrometriei de absorbție cu cuptor de grafit necesită un timp îndelungat pentru atingerea plajei de temperaturi necesare atomizării probelor, totuși este și astăzi o metodă preferată în laborator datorită preciziei rezultatelor obținute.

Temperatura probelor de apă a fost măsurată imediat după recoltarea acestora, folosindu-se un termo-pHmetru portabil.



Ceialți indicatori de calitate ai apei (pH, turbiditate, materii în suspensie, conductivitate, duriitate) au fost determinați în laborator, conform metodelor standardizate de măsurare.

### 2.3.1.3. Rezultate experimentale

În urma prelevării și analizării probelor de apă din cele 4 locații menționate mai sus, au rezultat următoarele date experimentale, prezentate sistematic în tabelul 18.

Debitele de apă corespunzătoare locațiilor de prelevare au fost preluate în mod legal din bază de date a Administrației Bazinale de Apă Jiu – Sistemul de Gospodărire a Apelor Mehedinți. Aceste debite se determină periodic, pe bază unei metodologii de calcul aprobate de Administrația Națională a Apelor Române.

Tabelul 18. Concentrațiile de metale grele și parametri fizico-chimici ai apei, în anul 2009 [118]

Loc prelevare 2009	Data prelevării, [luna]	T apă [°C]	Debit apă [m <sup>3</sup> /s]	Duritate totală, [°G]	Materii în suspensie, [mg/l]	Fe mg/l	Zn, μg/l	Cu, μg/l	Cr, μg/l	Cd, μg/l	Ni, μg/l
Bazias km 1071	ian	4,5	3330	3,62	37	0,08	29,1	1,11	1,48	1,95	1,76
	feb	2	7100	3,78	36	0,21	14,1	5,98	0,01	0,34	0,92
	mart	5	9040	4,67	50	0,37	8,28	0,2	0,75	0,81	3,92
	apr	15	8300	3,2	40	0,29	21,9	1,44	0,06	0,45	0,51
	mai	20	5390	3,64	29	0,05	35,9	2,05	0,29	0,37	0
	iun	22,5	4050	3,07	35	0,05	48	1,76	0,13	0,26	0,64
	iul	22,5	6210	3,06	36	0	37,8	0,62	1,07	0,20	0,12
	aug	25,5	4130	3,54	38	0	5,86	1,02	0,35	0,35	0,92
	sept	21	2980	3,54	36	0,1	9,45	1,03	0,04	0	0
	oct	12	3500	3,71	38	0,11	28,4	1,63	0	0	0
	nov	7	4560	3,71	38	0	3,1	0,2	0	0	0
	dec	7	5070	4,41	36	0,1	3,19	1,00	0	0	0

## -Continuare tabel 18-

Amonte Tr.Seve rin	ian	2,5	458	11,5	31	0,29	36,8	26,1	1,45	0,13	0,75
km 932	feb	4,5	639	11,5	23	0,34	5,97	3,15	1,75	0,34	1,29
	mart	1	820	10,1	30	0,93	9,75	13,1	0,67	0,34	4,78
	apr	16	8790	9,42	24	0,16	-	-	-	-	-
	mai	21	559	9,52	31	0,16	9,75	13,1	0,67	0,34	4,78
	iun	22	5000	9,18	24	0,17	-	-	-	-	-
	iul	24	693	10,5	31	0,1	-	4,36	0,13	0	0,12
	aug	24,5	394	13,0	34	0,05	-	1,91	0,47	0	2,34
	sept	22	3240	11,5	28	0,04	-	0,02	0,67	0	0,03
	oct	14	2980	10,8	32	0,13	-	1,63	0	0	1,43
	nov	9,5	4580	15,7	33	0,63	-	8,47	0	0	1,47
	dec	9,5	5210	12,1	27	0,19	-	0,8	0	0	1,43
Gruia	ian	3,4	6084	4,26	40	0,06	23,1	15,0	2,04	0,32	0,99
km 851	feb	3,8	6910	4,26	34	0,13	4,9	5,55	0,40	0,23	0,75
	mart	7,3	8469	3,54	41	0,14	31,2	4,86	0,75	0,96	1,32
	apr	14,2	8280	3,76	37	0,01	22,9	5,78	1,61	1,50	1,75
	mai	20,9	5891	3,23	28	0	12,0	4,28	0	0,23	0
	iun	23,1	3863	3,56	32	0,04	45,5	2,36	1,00	0,17	0,83
	iul	22,4	8362	3,62	35	0	38,1	2,5	0,53	0,12	0,83
	aug	25,5	3786	3,38	36	0	4,06	0,11	0,10	0,12	1,08
	sept	20,7	3183	3,02	34	0,02	8,05	0,20	0	0	0
	oct	15,3	3325	3,79	34	0,06	21,2	1,80	0	0	0
	nov	7	4491	3,38	36	0	-	-	0	0	0
	dec	6,7	5480	4,25	35	0,13	5,99	3,72	0	0	0

-Continuare tabel 18-

Pristol km 836,7	ian	4	6084	4,34	43	0,11	1,11	4,33	1,15	0,32	2,46
	feb	3,9	6910	4,35	36	0,12	13,7	4,13	0,18	0,64	0,50
	mart	7,6	8469	3,54	44	0,18	9,75	5,97	0,98	0,34	1,37
	apr	14,5	8280	3,6	35	0	13,9	1,78	0,21	0,18	0,49
	mai	21	5713	3,23	29	0,02	31,1	1,48	3,43	0,22	0
	iun	23	3863	3,8	34	0	68,6	0,50	1,12	0,15	1,53
	iul	22,5	8362	4,35	34	0	59,8	2,15	0,86	0,17	1,09
	aug	25,4	3786	3,46	35	0	5,59	0,95	0,08	0	0,80
	sept	21	3172	4,39	35	0	9,30	0,19	0,08	0	0
	oct	16	3325	4,04	33	0,05	21,3	1,85	0	0	0
	nov	10	5194	4,82	32	0,22	36,8	0,82	0	0	0
	dec	6	5480	4,16	36	0,12	4,24	1,84	0	0	0

Valorile tuturor indicatorilor prezentati în tabelul 18 au fost determinate în laboratoarele acreditate ale Sistemului de Gospodărire a Apelor Mehedinți, cu respectarea metodologiilor de determinare standardizate.

#### 2.3.1.4. Prelucrarea datelor experimentale

În figurile 37-42 sunt reprezentate grafic variațiile concentrațiilor metalelor grele Fe, Zn, Cr, Cu, Ni, Cd, de-a lungul anului 2009, în cele 4 puncte de măsurare, în comparație cu valorile limită impuse de standardele de potabilizare prevăzute de HG 100/2002, reprezentate cu o linie roșie și standardele de calitate chimice și fizico-chimice în apă de suprafață, conform Ord.161/2005, simbolizate printr-o linie albastră

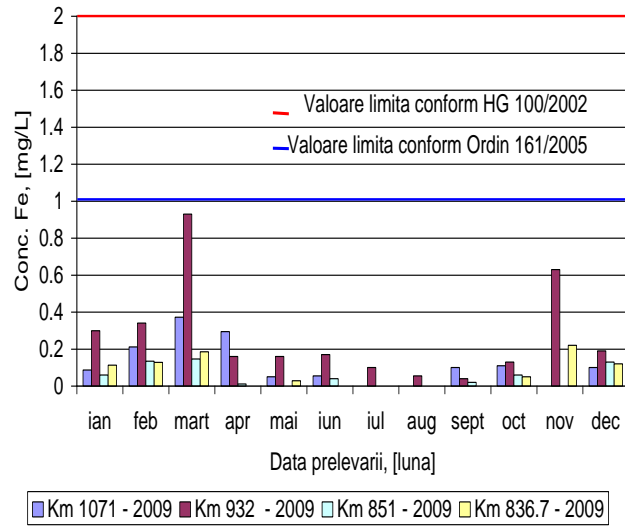


Fig.37 Variația concentrației Fe în sectorul Baziaș Pristol

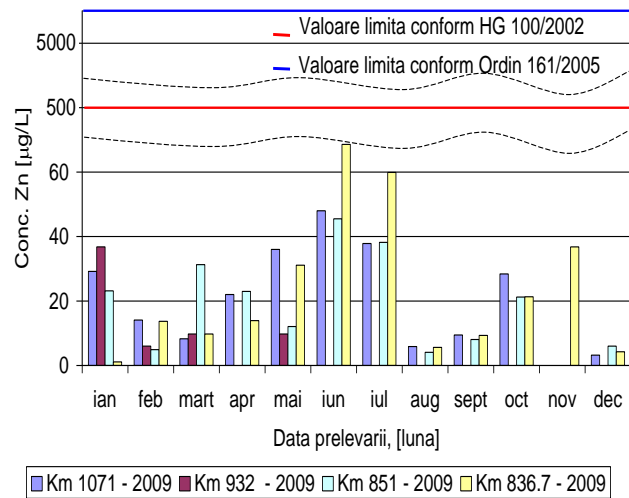


Fig.38 Variația concentrației Zn în sectorul Baziaș Pristol

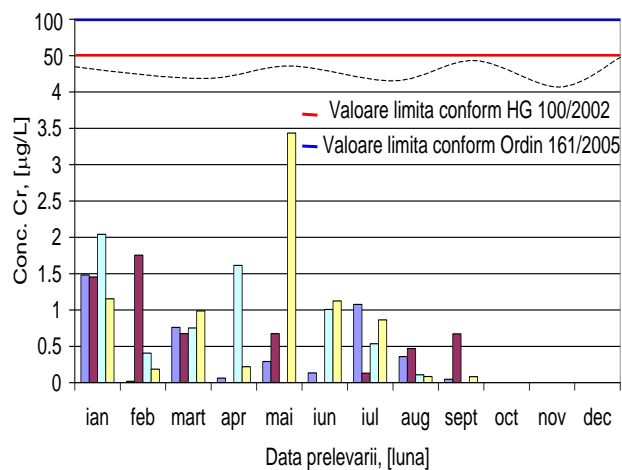


Fig. Km 1071 - 2009 Km 932 - 2009 Km 851 - 2009 Km 836.7 - 2009

Fig.39 Variația concentrației Cr în sectorul Baziaș Pristol

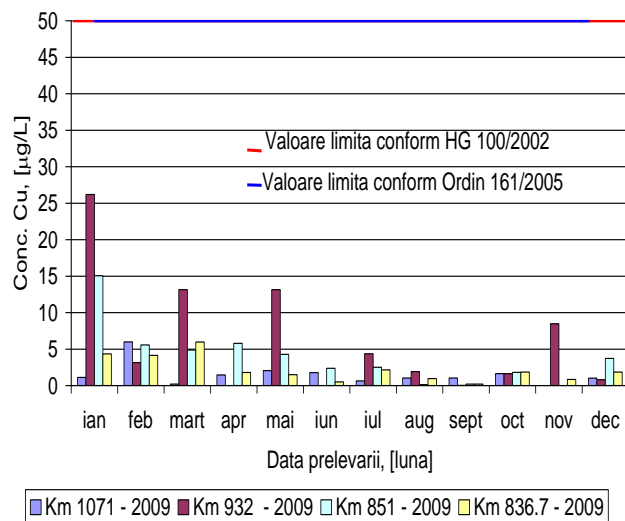


Fig.40 Variația concentrației Cu în sectorul Baziaș Pristol

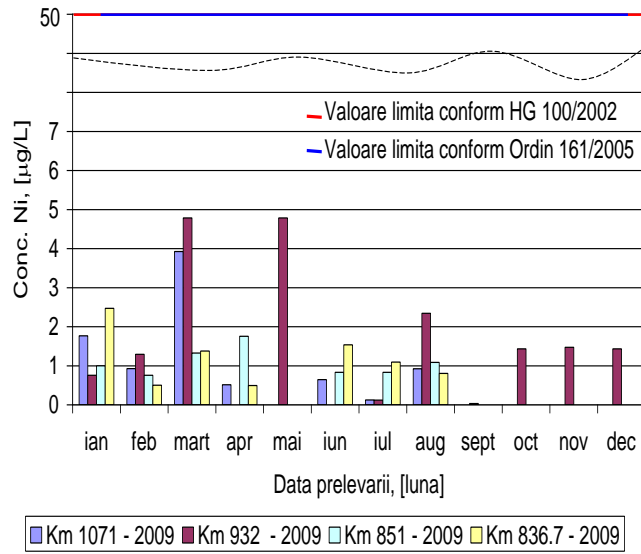


Fig.41 Variația concentrației Ni în sectorul Baziaş Pristol

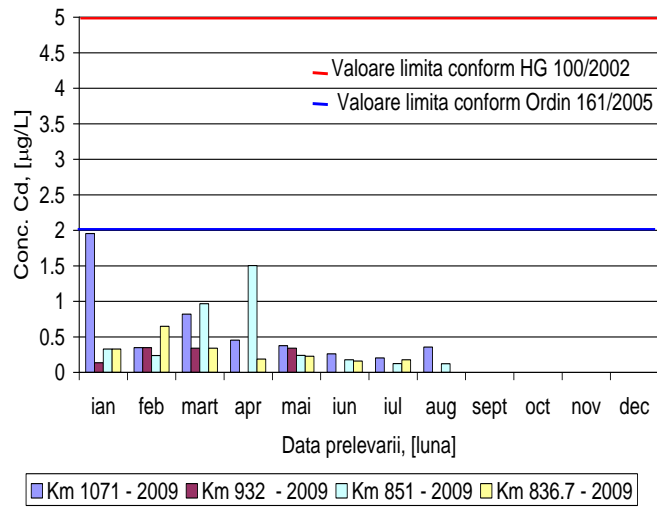


Fig.42. Variația concentrației Cd în sectorul Baziaş Pristol

### 2.3.1.5. Comentarii și concluzii

Pentru clasificarea apei din sectorul Baziaș Gruia, într-una din cele 5 categorii: foarte bună (I), bună (II), moderată (III), slabă (IV) și proastă (V), s-au comparat valorile concentrațiilor de metale grele din apele analizate (Cd, Cr, Cu, Ni, Fe, Zn) cu valorile standard corespunzătoare clasei de calitate (III).

Aceste valori, cuprinse în Ord.161/2006 au fost redactate în Tabelul 19, împreună cu cea mai mare valoare a concentrației de metal, înregistrată în 2009, pe sectorul Baziaș Gruia Pristol.

Se constată că unele metale se regăsesc în concentrație mai mică decât limitele corespunzătoare clasei de calitate considerate, iar altele sunt aproape de limită, conform tabelului 19

Tabelul 19 Valori comparative ale metalelor grele în apele de suprafață [52]

Metale grele	Crom [μg/l]	Cupru [μg/l]	Zinc [μg/l]	Cadmium [μg/l]	Fier [mg/l]	Nichel [μg/l]
Valoare conform Ord.161/2006 corespunzător categoriei III de calitate	100	50	500	2	1	50
Cea mai mare valoare a concentrației de metal, înregistrată în 2009, pe sectorul Baziaș - Pristol	3,433	26,183	59,88	1,955	0,93	4,782

Din analiza graficelor din fig.37 - 42, cât și a tabelului 19, se poate observa că valorile concentrației metalelor grele în apă sunt sub limitele prevăzute pentru clasa III de calitate. Doar concentrațiile metalelor grele Fe și Cd, tind să se încadreze în această clasă.

Celelalte metale (Zn, Cr, Cu, Ni) având valori mult mai mici decât limitele reprezentate, pot fi încadrate în clasa a II-a de calitate.

Prin urmare, se poate concluziona că apa fluviului Dunărea, în sectorul Baziaș Gruia Pristol, raportat la standardele de calitate chimice și fizico-chimice ale apei de suprafață, se încadrează la categoria a II-a de calitate, corespunzătoare unei stări chimice bune din punct de vedere al conținutului de metale grele.

Pentru a putea determina dacă apa este adecvată scopului de potabilizare, concentrațiile de metale grele analizate s-au comparat și cu valorile limită prevăzute de normele de calitate ale apelor de suprafață folosite pentru potabilizare: Cd(5μg/l); Cr (50μg/l); Cu(50μg); Ni (50μg/l); Fe (2 mg/l); Zn (5 mg/l).

Din analiza datelor și a graficelor reprezentate se observă că valorile concentrației metalelor grele dizolvate în apă nu depășesc limitele prevăzute de standardele de potabilizare.

O atenție deosebită a fost acordată secțiunii Amonte Drobeta Turnu Severin, la km fluvial 932, întrucât din această locație se realizează captarea de apă în vederea potabilizării și alimentării municipiului Drobeta Turnu Severin.

Prin analizarea graficelor se poate observa că nivelul concentrațiilor de metale grele, în această secțiune întrunește condițiile de utilizare pentru potabilizare.

## **2.3.2. Cazul 2. Studiul dependenței concentrației metalelor grele funcție de parametrii fizico-chimici ai apei: temperatură, debit, duritate**

### **2.3.2.1. Introducere**

Studiile efectuate au urmărit identificarea unor dependente concludente între variația concentrației de metale grele în raport cu parametrii apei (temperatura apei, debit, duritate).

În acest scop au fost folosite datele obținute în urma prelevării și analizei probelor de apă din anul 2009, redate în tabelul 18.

Studiul legăturii care există între concentrațiile de metale grele și parametrii apei s-a realizat în urma aplicării celor două metode matematice statistice: Regresia și Corelația. [119]

Prin analiza de regresie s-a urmărit modul în care variabila dependentă (concentrația de metale grele în apă) evoluează în funcție de modificarea uneia sau mai multor variabile independente (temperatura apei, duritate, debit lichid).

În urma aplicării acestei metode s-a obținut o funcție matematică, care este, totodată, și un model matematic ce trebuie să descrie cel mai bine legătura între variabilele sistemului.

Prin metoda corelației, care a avut ca scop completarea metodei regresiei, s-a stabilit cât de strânsă este legătura dintre variabilele incluse în modelul (funcția) de regresie. [119]

### **2.3.2.2 Dependența concentrației metalelor grele funcție de debitul și temperatura apei**

Temperatura apei este un indicator important pentru descrierea variației metalelor grele în apă, deoarece unele metale prezente în apele naturale sub forma oxizilor sau hidrocarbonaților, se descompun ușor odată cu creșterea temperaturii în apă sau în aer.

De asemenea, debitul apei joacă un rol important în existența unui anumit nivel al concentrațiilor de metale grele.

Astfel, la creșterea debitului apei curgătoare, se poate constata o creștere a concentrațiilor anumitor metale grele în apă, explicabilă prin declanșarea fenomenului de antrenare a acestora din sedimente și reintegrarea în corpul de apă.

Pe de altă parte, există situații în care concentrația metalelor grele scade odată cu creșterea debitului, totul depinzând de forma chimică sub care aceste metale se găsesc în apă.

În cele ce urmează se va descrie modul de dependență al metalelor grele din apă funcție de debitul și temperatura acestora, folosind metodele matematice consacrate, de corelație multiplă neliniară.

#### **2.3.2.2.1 Descrierea dependenței folosind corelația multiplă neliniară de gradul 2**

Cunoscând variația parametrilor procesului s-a formulat un model empiric prin stabilirea unor relații de corelare statistică, de forma:

$$y = f(x_1, x_2) \quad (\text{ec.41})$$



unde:

$x_1, x_2$  - reprezintă variabilele independente ale procesului (debitul și temperatura apei)

$y$  - reprezintă mărimea dependentă ( concentrația de metale grele în apă )

În vederea stabilirii tipului de relație care există între variabilele sistemului, s-a pornit inițial de la o ecuație de regresie multiplă neliniară de ordinul 2, de forma [ 88;119;120] :

$$Y = a_0 + a_{11} x_1 + a_{12} x_2 + a_{21} x_1^2 + a_{22} x_2^2 + b_{12} x_1 x_2 \quad (\text{ec.42})$$

Coeficienții  $a_0, a_{11}, a_{12}, a_{21}, a_{22}, b_{12}$  se numesc coeficienții funcției de regresie și se determină prin metoda celor mai mici pătrate, astfel încât dispersia abaterilor valorilor determinate experimental față de valorile determinate pe bază ecuației de regresie să fie minimă.

Prin substituirea în ec.42 a seturilor de valori numerice obținute experimental pentru debitul și temperatura apei, se obține următorul sistem de ecuații : (ec.43)

$$\begin{aligned} & a_0 \sum_{k=1}^m x_{1k} + a_{11} \sum_{k=1}^m x_{1k}^2 + a_{12} \sum_{k=1}^m x_{1k} x_{2k} + a_{21} \sum_{k=1}^m x_{1k}^3 + a_{22} \sum_{k=1}^m x_{1k} x_{2k}^2 + \\ & + b_{12} \sum_{k=1}^m x_{1k}^2 x_{2k} = \sum_{k=1}^m y_k x_{1k} \\ & a_0 \sum_{k=1}^m x_{2k} + a_{11} \sum_{k=1}^m x_{1k} x_{2k} + a_{12} \sum_{k=1}^m x_{2k}^2 + a_{21} \sum_{k=1}^m x_{1k}^2 x_{2k} + \\ & a_{22} \sum_{k=1}^m x_{2k}^3 + \\ & + b_{12} \sum_{k=1}^m x_{1k} x_{2k}^2 = \sum_{k=1}^m y_k x_{2k} \\ & a_0 \sum_{k=1}^m x_{1k}^2 + a_{11} \sum_{k=1}^m x_{1k}^3 + a_{12} \sum_{k=1}^m x_{1k}^2 x_{2k} + a_{21} \sum_{k=1}^m x_{1k}^4 + a_{22} \sum_{k=1}^m x_{1k}^2 x_{2k}^2 + \\ & + b_{12} \sum_{k=1}^m x_{1k}^3 x_{2k} = \sum_{k=1}^m y_k x_{1k}^2 \\ & a_0 \sum_{k=1}^m x_{2k}^2 + a_{11} \sum_{k=1}^m x_{1k} x_{2k}^2 + a_{12} \sum_{k=1}^m x_{2k}^3 + a_{21} \sum_{k=1}^m x_{1k}^2 x_{2k}^2 + \\ & a_{22} \sum_{k=1}^m x_{2k}^4 + \\ & + b_{12} \sum_{k=1}^m x_{1k} x_{2k}^3 = \sum_{k=1}^m y_k x_{2k}^2 \end{aligned}$$

$$a_0 \sum_{k=1}^m x_{1k} x_{2k} + a_{11} \sum_{k=1}^m x_{1k}^2 x_{2k} + a_{12} \sum_{k=1}^m x_{1k} x_{2k}^2 + a_{21} \sum_{k=1}^m x_{1k}^3 x_{2k} +$$

$$a_{22} \sum_{k=1}^m x_{1k} x_{2k}^3 + b_{12} \sum_{k=1}^m x_{1k}^2 x_{2k}^2 = \sum_{k=1}^m y_k x_{1k} x_{2k}$$

Sistemul de ecuații astfel obținut s-a rezolvat prin intermediul limbajului de programare MATLAB, obținându-se funcția de corelație, pentru fiecare metal în parte.

Pentru studiul corectitudinii funcției de corelație obținută, s-au calculat valoarea medie, dispersia, deviația standard, indicatorul de precizie al modelului (R2) și coeficientul de corelație ( R )

#### 2.3.2.2.2. Modele matematice obținute . Calculul indicatorilor de adecvănță

Funcțiile de corelație obținute pentru fiecare metal în parte au fost calculate și redată în tabelul 20 .

Corespunzător acestor funcții s-au calculat indicatorii de adecvănță : dispersia, dispersia standard, indicatorul de precizie al funcției și coeficientul de corelație, utilizând formulele prezentate în capitolul 1.7.2.1 al prezentei teze.

Tabelul 20 Funcțiile de corelație între concentrația de metal, debitul și temperatura apei

Funcția de corelație între concentrația de metal și parametrii (debit și temperatura apei)	dispersia $\sigma^2$	deviația standard $\sigma$	indicator de precizie R2	coeficient de corelație, R
Conc.Fe[mg/L]=0.0044-0,003·Q+6,12E-5·T <sub>a</sub> + 0,0002·Q <sup>2</sup> -2.5524E-6· Q · T <sub>a</sub> -1,1338E-9· T <sub>a</sub> <sup>2</sup>	0,0186	0,1363	0,373	0,6108
Conc.Zn, [μg/L] = 77.1672-3.0376· Q -0.0153· T <sub>a</sub> +0.0319· Q <sup>2</sup> +0.0005· Q · T <sub>a</sub> +7.6663E-7· T <sub>a</sub> <sup>2</sup>	204,76	14,30	0,2725	0,522
Conc.Cu, [μg/L] = 20.8217-1.98· debit -0.0014· T <sub>a</sub> +0.0423· Q <sup>2</sup> +0.0001· Q · T <sub>a</sub> -5.4299E-10· T <sub>a</sub> <sup>2</sup>	15,86	3,983	0,3438	0,5864
Conc.Cr [μg/L] = 1.6215-0.2012·debit - 2.3749E - 5·T <sub>a</sub> + 0.0045·Q <sup>2</sup> +1.3488E-5·Q·T <sub>a</sub> -7.5903E-9 · T <sub>a</sub> <sup>2</sup>	0,440	0,664	0,144	0,379

- Continuare tabel 20-

$\text{Conc.Cd } [\mu\text{g/L}] = 1.7799 - 0.0707 \cdot Q - 0.0004 \cdot T_a + 0.0013 \cdot Q^2 + 4.3998 \cdot 10^{-6} \cdot Q \cdot T_a + 3.7491 \cdot 10^{-8} \cdot T_a^2$	0,118	0,343	0,243	0,493
$\text{Conc.Ni, } [\mu\text{g/L}] = 2.4294 - 0.1617 \cdot Q - 0.0005 \cdot T_a + 0.0078 \cdot Q^2 - 1.3589 \cdot 10^{-5} \cdot Q \cdot T_a + 7.2735 \cdot 10^{-8} \cdot T_a^2$	1,006	1,003	0,279	0,528

În funcțiile matematice identificate, concentrațiile metalelor au fost considerate variabilele dependente, iar parametrii apei : debit (Q) și temperatura apei ( $T_a$ ) au fost considerate variabilele independente.

Funcțiile matematice obținute constituie de fapt modele matematice, pe baza cărora pot fi calculate concentrațiile metalelor grele din apă cunoscând temperatura și debitul apei.

Analizând coeficienții de adecvanță calculați, se poate observa însă, că nu toate funcțiile găsite sunt satisfăcătoare .

Spre exemplu, modelul matematic care descrie dependența Zn funcție de debitul și temperatura apei, are un coeficient de corelație mediu 0,522, însă deviația standard și dispersia au valori foarte mari.

Același lucru se poate afirma și despre modelul matematic corespunzător Cuprului.

Aceste două metale se găsesc și în prezent în concentrație mare în sedimentele fluviului Dunărea, iar o creștere semnificativă de debit poate duce la creșterea nivelului concentrațiilor acestor metale în apă.

Prin urmare, funcțiile matematice identificate pentru Zn, Cu, Cr și Cd nu pot fi folosite pentru aflarea concentrației acestora în apă .

În schimb modelul matematic identificat pentru Ni poate fi utilizat pentru aflarea concentrației acestui metal în apă, cunoscând doar debitul și temperatura apei.

### 2.3.2.2.3 Prelucrarea grafică a datelor experimentale

Prin prelucrarea datelor experimentale din tabelul 18 cu ajutorul programului de calcul MATLAB, au fost obținute pentru fiecare metal în parte reprezentările grafice din fig.43-48 [121], care redau vizual dependența concentrației de metale grele funcție de debitul și temperatura apei.

$$\text{Concentrație Fe, [mg/L]} = 0.0044 - 0.003 \cdot x + 6.12 \cdot 10^{-5} \cdot y + 0.0002 \cdot x^2 - 2.5524 \cdot 10^{-6} \cdot x \cdot y - 1.1338 \cdot 10^{-9} \cdot y^2$$

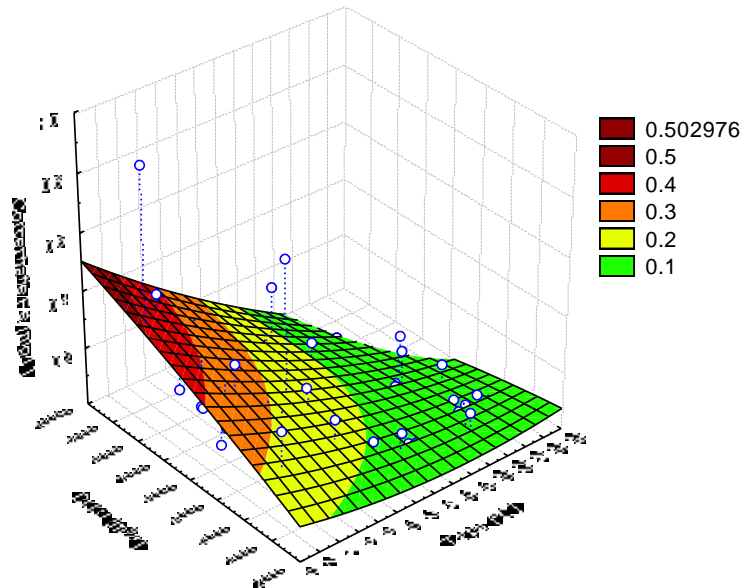


Fig.43. Dependența concentrației de Fe de debitul și temperatura apei

$$\begin{aligned} \text{Concentrație Zn, [g/L]} \\ = 77.1672 - 3.0376 \cdot x - 0.0153 \cdot y + 0.0319 \cdot x^2 + 0.0005 \cdot x \cdot y + 7.6663 \cdot 10^{-7} \cdot y^2 \end{aligned}$$

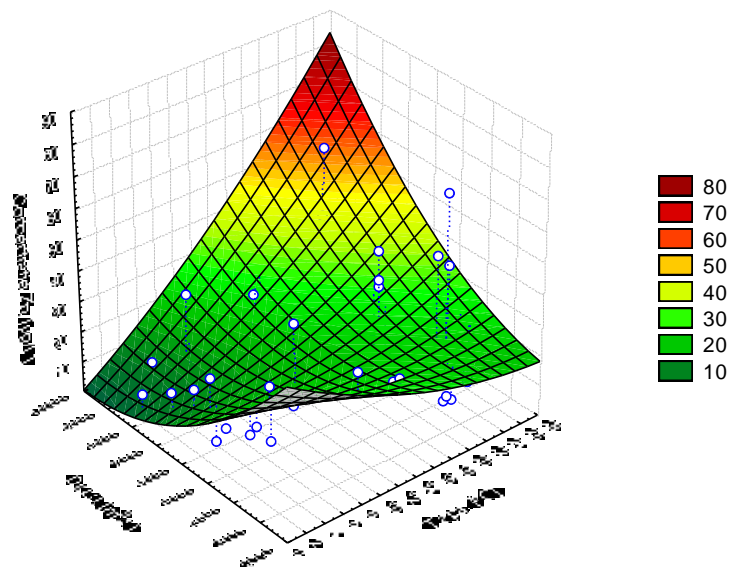


Fig.44 Dependența concentrație de Zn de debitul și temperatura apei

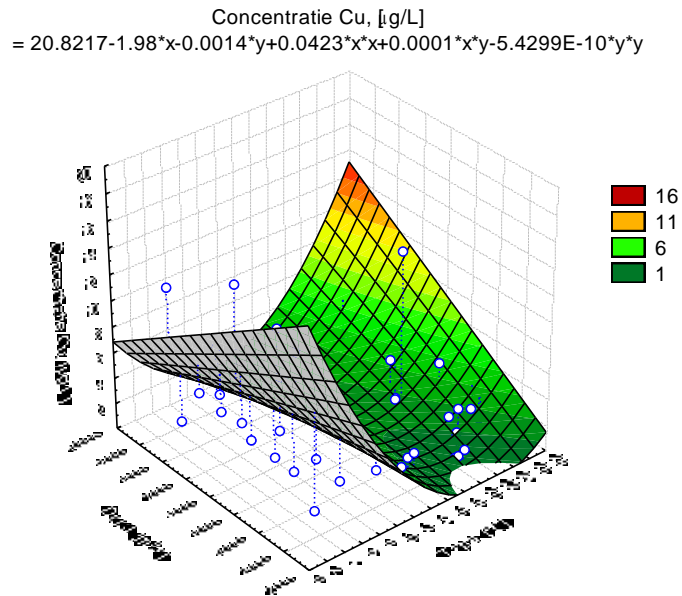


Fig.45 Dependența concentrație de Cu de debitul și temperatura apei

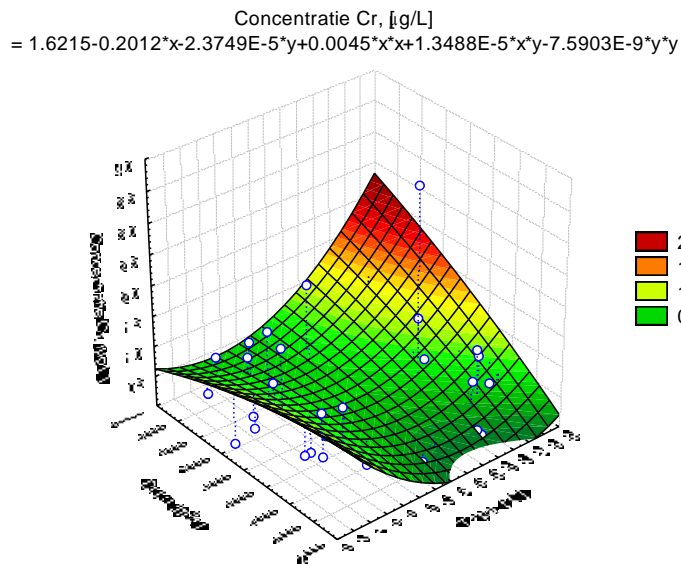


Fig.46 Dependența concentrație de Cr de debitul și temperatura apei

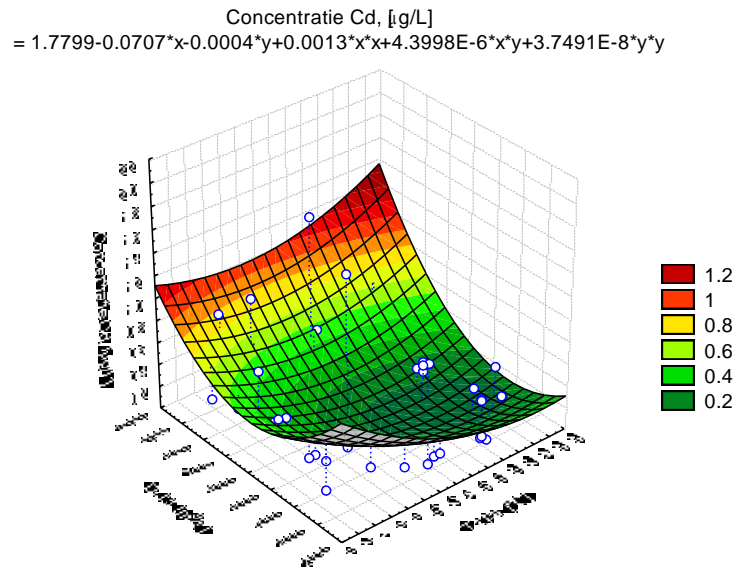


Fig.47 Dependența concentrație de Cd de debitul și temperatura apei

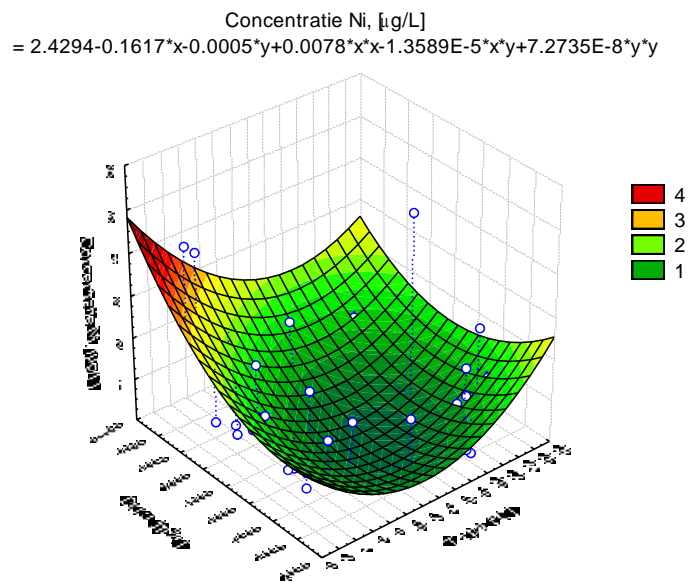


Fig.48 Dependența concentrației de Ni de debitul și temperatura apei

#### 2.3.2.2.4. Comentarii și concluzii

Din analiza graficelor și a prelucrării datelor experimentale, se poate concluziona că nivelul concentrației metalelor grele în apă, în raport cu debitul și temperatura apei, variază diferit, în funcție de metal.

Concentrația Fierului depinde foarte mult de temperatura apei [122]

Corelația între acești doi parametri este una inversă în sensul că pe măsură ce temperatura apei crește, concentrația acestui metal scade.

În cazul Fe, acest lucru se poate datora intensificării proceselor oxidative odată cu creșterea temperaturii apei. Oxidarea  $Fe^{+2}$  la  $Fe^{+3}$  conduce la formarea hidroxizilor de fier  $Fe(OH)_3$  insolubili, care tind să se sedimenteze.[23;26]

În cazul Zn, Cu, Cr, Cd și Ni odată cu creșterea temperaturii și a debitului apei, are loc o intensificare a proceselor de precipitare a compușilor formați cu ionii carbonat din apele naturale, fapt care determină scăderea concentrației acestor ioni metalici din apă . [23]

La debite mici și temperaturi mari concentrațiile metalelor Cu, Zn, Cd, Cr din apă scad.

Nichelul scade la scăderea debitului și a temperaturii apei și crește odată cu creșterea acestora.

O altă concluzie care se desprinde este dependența concentrației Fe, Zn și Cd și în funcție de anotimp. [123]

O explicație plauzibilă poate fi aceea că în sezonul cald, Fe, alături de Zn și Cd, fiind considerați micronutrienți ai apelor, sunt preluați de plantele subacvatice, în perioada de creștere și dezvoltare a acestora, determinând astfel, scăderea concentrațiilor lor în apă.

În raport cu debitul, se poate observa că doar în sezonul rece sau ploios concentrațiile Fe cresc odată cu creșterea debitului, ceea ce denotă un aport de poluanți adus de afluenții cursului de apă .

În cazul Ni, Cr și Cd se observă că după jumătatea anului 2009 concentrația acestor metale scade și se menține sub limita de detecție a metalului.

Aceasta poate fi și efectul măsurilor radicale întreprinse în vederea reducerii poluării apelor de suprafață.

În concluzie, studiind indicatorii de adecvanță ale funcțiilor matematice de dependență între concentrația metalului și debitul și temperatura apei, se observă o corelare medie în raport cu acești parametri.

#### **2.3.2.3 Dependența concentrației metalelor grele funcție de duritatea și temperatura apei**

Pentru identificarea acestor dependențe s-au folosit aceleași date experimentale redate în tabelul 18.

Duritatea este un indicator al apei care reflectă conținutul de săruri de Ca și Mg, exprimat sub forma carbonaților și bicarbonaților de Ca și Mg (foarte instabili din punct de vedere termic), dar și sub forma sulfaților, clorurilor și azotaților de Ca și Mg, care sunt foarte persistenți în apă, chiar și după fierbere.[23]

Ținând cont de aceste definiții, se va urmări, în acest subcapitol, modul de variație și gradul de dependență al metalelor grele de duritatea și temperatura apei.

În prelucrarea datelor experimentale a fost utilizat programul de calcul MATLAB, iar ca metodă folosită s-a ales tot cea de corelație multiplă neliniară de gradul 2.

2.3.2.3.1 Modele matematice obținute. Calculul indicatorilor de adecvanță

Funcțiile matematice obținute pentru descrierea dependențelor între concentrațiile de metale grele în apă și duritatea ( D ) și temperatura apei (  $T_a$  ) , precum și calculul indicatorilor de adecvanță ale modelelor identificate ( dispersia, deviația standard, indicatorul de precizie al modelului și coeficientul de corelație) sunt prezentate în tabelul 21

Tabelul 21. Funcțiile de corelație între concentrația de metal, duritatea și temperatura apei

Funcția de corelație între concentrația de metal și parametrii (duritatea și temperatura apei)	dispersia $\sigma^2$	deviația standard $\sigma$	indicator de precizie R2	coeficient corelație R
$Fe = 3.0496 - 0.0576 * T_a - 0.4671 * D + 0.0008 * T_a^2 + 0.0022 * T_a * D + 0.0203 * D^2$	0,0148	0,1216	0,5013	0,7080
$Zn = 360.9808 - 7.4809 * T_a - 57.7972 * D + 0.0205 * T_a^2 + 0.7425 * T_a * D + 2.3432 * D^2$	230,034	15,1669	0,1827	0,4274
$Cu = 27.5003 - 1.2077 * T_a - 2.9006 * D + 0.0339 * T_a^2 - 5.5241E-5 * T_a * D + 0.1311 * D^2$	17,2448	4,1527	0,2868	0,5356
$Cr = 1.8532 - 0.0977 * T_a - 0.0543 * D + 0.003 * T_a^2 - 9.6009E-5 * T_a * D - 0.0012 * D^2$	0,4752	0,6893	0,0773	0,2780
$Cd = 5.4394 - 0.1444 * T_a - 0.6399 * D + 0.0005 * T_a^2 + 0.0102 * T_a * D + 0.0177 * D^2$	0,1174	0,3426	0,2491	0,4991
$Ni = 10.9994 - 0.5148 * T_a - 1.2838 * D + 0.009 * T_a^2 + 0.0223 * T_a * D + 0.0459 * D^2$	1,1395	1,0675	0,1840	0,4289

Funcțiile matematice din tabelul 21, pentru care indicatorul de precizie și coeficientul de corelație au valori ce depășesc 0,5, iar dispersia și deviația au valori unitare, acelea pot fi utilizate pentru aflarea concentrației metalelor grele din apă , cunoscând temperatura și duritatea apei.

Funcția care descrie cel mai bine dependența dintre concentrația metalului din apă și parametrii duritate și temperatura este cea aferentă Fierului.

Prin analogie cu funcțiile matematice de dependență identificate în subcapitolul anterior, se poate observa că în cazul Zincului și Cuprului coeficienții de corelație au valori de 0,42 respectiv 0,53; în schimb coeficientul de dispersie și deviația standard a variabilelor funcțiilor au valori mari în cazul Cu și aproape inacceptabile în cazul Zn.



De asemenea, modelul matematic identificat pentru Cr nu poate fi acceptat, întrucât coeficientul de corelație rezultat, este foarte mic.

Nici în cazul Cd și Ni funcțiile matematice de dependență față de duritate și temperatura apei, nu pot fi considerate acceptabile .

### 2.3.2.3.2 Prelucrări grafice ale datelor experimentale

În fig. 49-54 au fost reprezentate dependențele concentrațiilor de metale grele din apă, funcție de parametrii: duritate și temperatura apei.

$$\text{Concentrație Fe, [mg/l]} = 3.0496 - 0.0576 * x - 0.4671 * y + 0.0008 * x * x + 0.0022 * x * y + 0.0203 * y * y$$

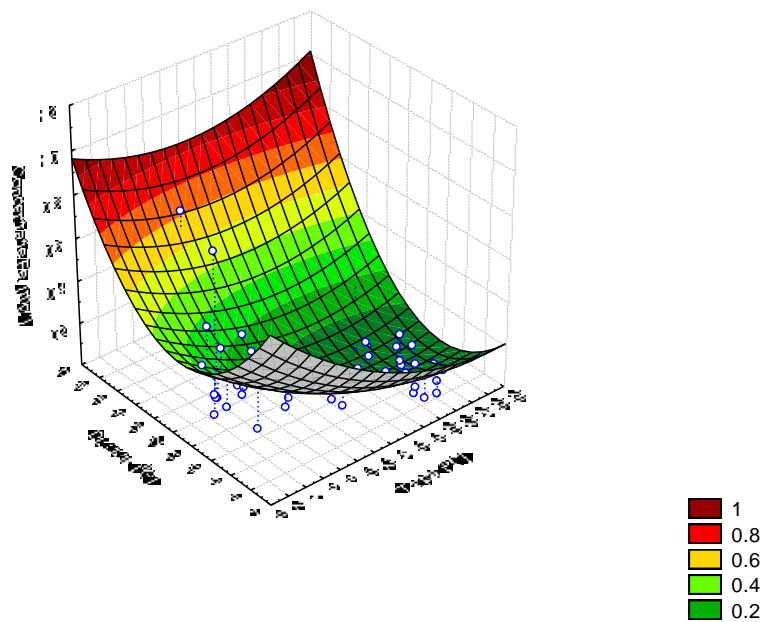


Fig.49 Dependența concentrației Fe de duritatea și temperatura apei

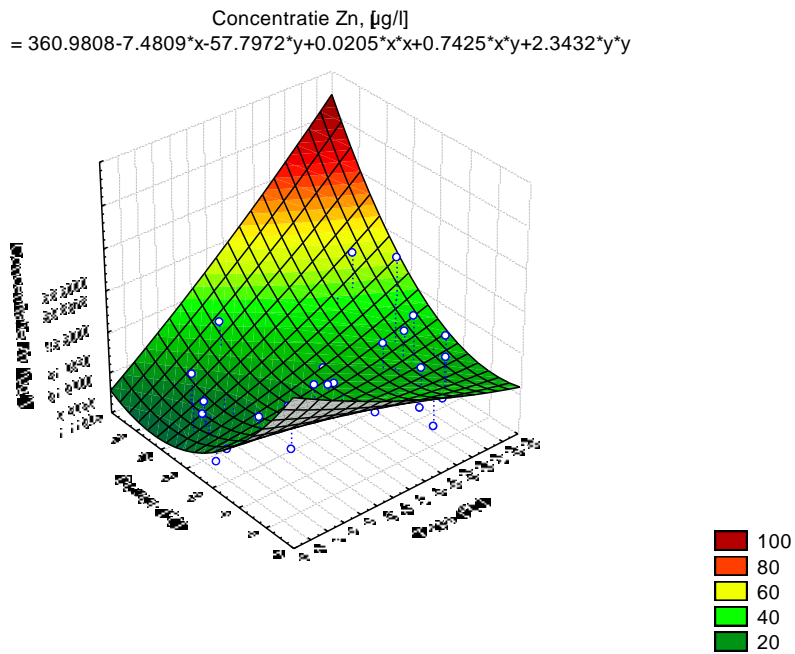


Fig.50 Dependența concentrației Zn de duritatea și temperatura apei

Concentrație Cu, [μg/l] =  $27.5003 - 1.2077 \cdot x - 2.9006 \cdot y + 0.0339 \cdot x^2 - 5.5241E-5 \cdot x \cdot y + 0.1311 \cdot y^2$

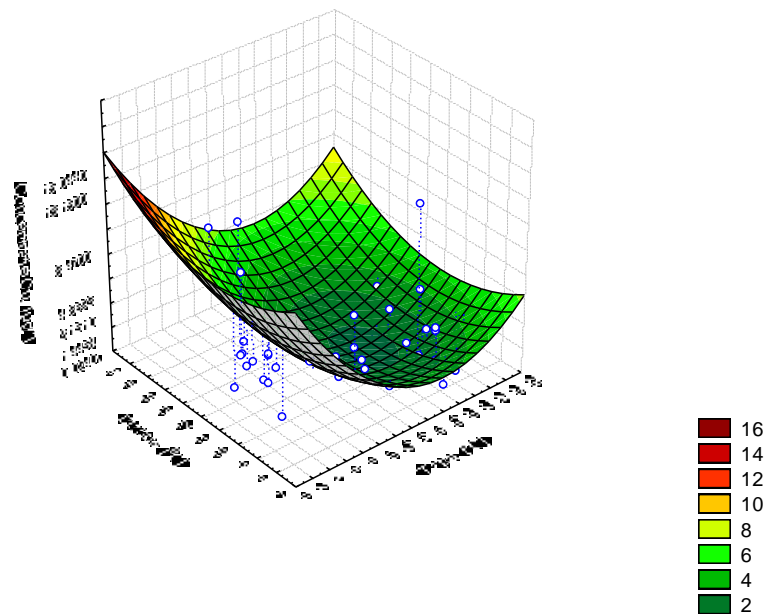


Fig.51 Dependența concentrației Cu de duritatea și temperatura apei

Concentratie Cr, [µg/l] =  $1.8532 - 0.0977 * x - 0.0543 * y + 0.003 * x * x - 9.6009E-5 * x * y - 0.0012 * y * y$

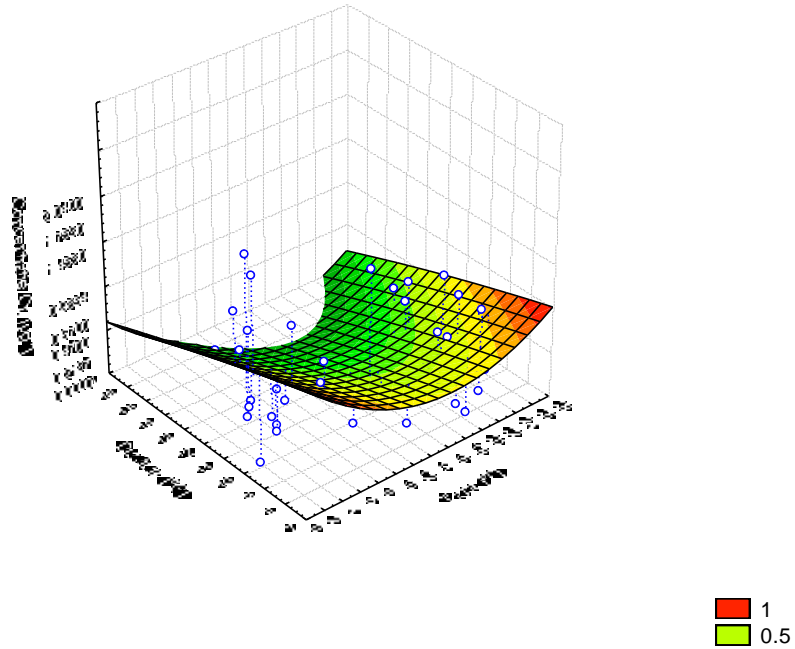


Fig.52 Dependența concentrației Cr de duritatea și temperatura apei

Concentratie Cd, [µg/L]  
 =  $5.4394 - 0.6399 * x - 0.1444 * y + 0.0177 * x * x + 0.0102 * x * y + 0.0005 * y * y$

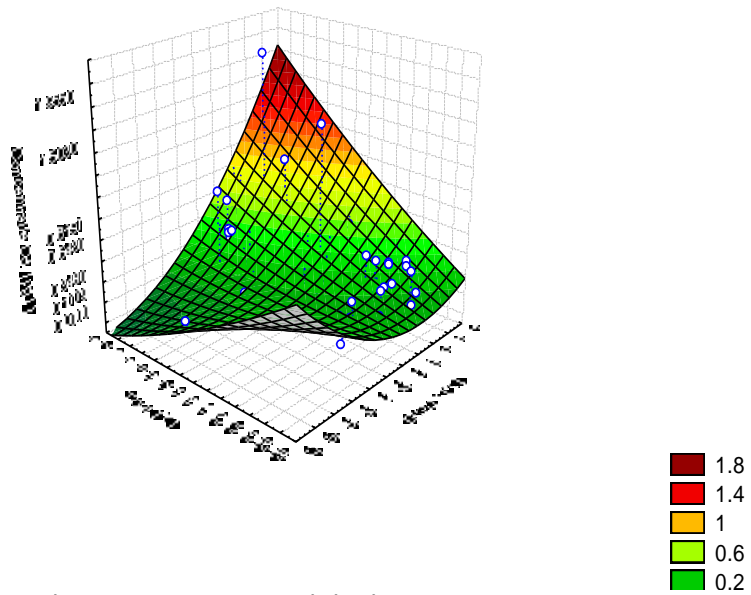


Fig.53 Dependența concentrației Cd de duritatea și temperatura apei

$$\text{Concentrație Ni, } [\mu\text{g/l}] = 10.9994 - 0.5148 \cdot x - 1.2838 \cdot y + 0.009 \cdot x^2 + 0.0223 \cdot x \cdot y + 0.0459 \cdot y^2$$

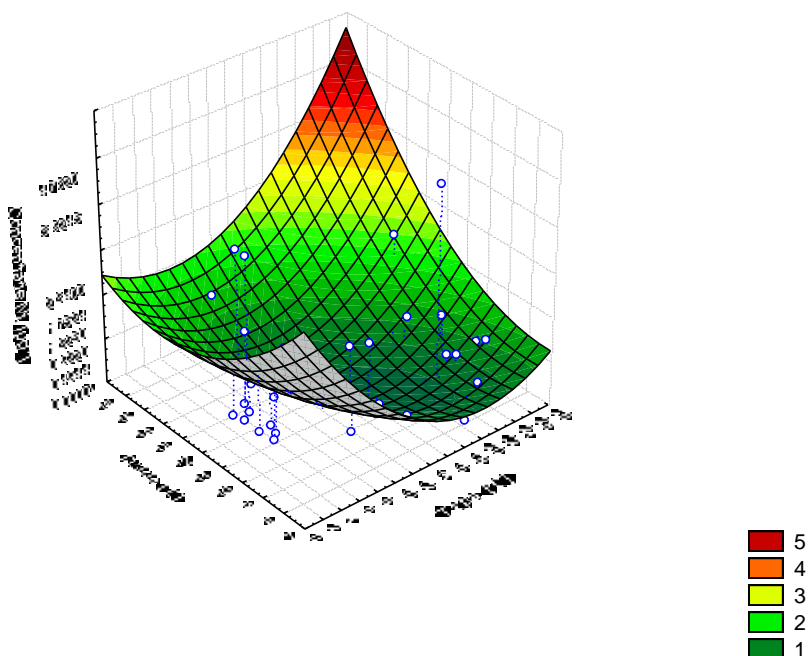


Fig.54 Dependența concentrației Ni de duritatea și temperatura apei

### 2.3.2.3.3. Comentarii și concluzii

Din studiul graficelor obținute se observă că metalele prezintă un comportament diferit în funcție de duritatea și temperatura apei.

Concentrațiile fierului dizolvat, în sezonul rece, prezintă o tendință de creștere odată cu creșterea durității, pe când Zincul are tendința de a descrește odată cu creșterea durității și scăderea temperaturii.

Cuprul are o comportare diferită de a celorlalte metale: se menține la valori ridicate indiferent de duritate și scade odată cu creșterea temperaturii.

O posibilă explicație ar fi aceea că o creșterea a temperaturii din apă determină o intensificare a reacțiilor redox ce au loc în apele cu compoziție complexă cum sunt cele din Dunăre [124] și implicit formarea de compuși insolubili sau chiar combinații complexe, ce determină scăderea concentrațiilor ionilor metalici.

Celelalte metale Cd, Ni, Zn prezintă valori maxime odată cu creșterea durității și a temperaturii. Cr prezintă valori mari odată cu creșterea temperaturii, la valori maxime sau minime ale durității.

Prin analizarea indicatorilor de adecvanță redați în tabelul 21, se poate considera că funcțiile matematice obținute în urma prelucrării datelor descriu în mod satisfăcător dependența concentrației metalelor grele funcție de duritatea și temperatura apei.

### 2.3.2.4. Dependența concentrației metalelor grele funcție de debitul și pH-ul apei

Pentru identificarea acestor dependente s-au folosit tot datele experimentale din tabelul 18, care au fost prelucrate cu ajutorul programului de calcul MATLAB, iar metoda folosită a fost tot cea de corelație neliniară multiplă de gradul 2.

#### 2.3.2.4.1 Modele matematice obținute. Calculul indicatorilor de adecvanță

Funcțiile matematice obținute pentru descrierea dependentelor între concentrațiile de metale grele în apă și debitul ( Q ) și pH-ul apei ( pH ), precum și calculul indicatorilor de adecvanță ai modelelor identificate (dispersia, deviația standard, indicatorul de precizie al modelului și coeficientul de corelație) sunt prezentate în tabelul 22.

Tabelul 22. Funcțiile de corelație între concentrația de metal, debitul și pH-ul apei

Funcția de corelație între concentrația de metal și parametrii (debitul și pH-ul apei)	dispersia $\sigma^2$	deviația standard $\sigma$	indicator de precizie $R^2$	coeficient corelație, R
$Fe = 8.0949 - 1.335 \cdot Q - 0.0009 \cdot pH + 0.0383 \cdot Q \cdot Q + 0.0001 \cdot Q \cdot pH + 1.6844 \cdot 10^{-9} \cdot pH \cdot pH$	0.0258	0.1605	0.131	0.362
$Zn = -1847.3728 + 395.8864 \cdot Q + 0.115 \cdot pH - 19.9804 \cdot Q \cdot Q - 0.0148 \cdot Q \cdot pH - 2.1166 \cdot 10^{-8} \cdot pH \cdot pH$	260.810	16.149	0.073	0.270
$Cu = -113.6917 + 28.9116 \cdot Q + 0.0039 \cdot pH - 1.9578 \cdot Q \cdot Q - 6.9264 \cdot 10^{-6} \cdot Q \cdot pH - 2.934 \cdot 10^{-7} \cdot pH \cdot pH$	22.864	4.781	0.054	0.233
$Cr = -302.4483 + 71.3243 \cdot Q + 0.0087 \cdot pH - 4.2093 \cdot Q \cdot Q - 0.001 \cdot Q \cdot pH - 8.4003 \cdot 10^{-8} \cdot pH \cdot pH$	0.407	0.638	0.208	0.456
$Cd = 58.2132 - 15.8678 \cdot Q + 0.0009 \cdot pH + 1.0888 \cdot Q \cdot Q - 0.0001 \cdot Q \cdot pH + 2.739 \cdot 10^{-8} \cdot pH \cdot pH$	0.122	0.350	0.214	0.463
$Ni = -190.9912 + 51.9213 \cdot Q - 0.0022 \cdot pH - 3.4987 \cdot Q \cdot Q + 0.0002 \cdot Q \cdot pH + 3.9253 \cdot 10^{-8} \cdot pH \cdot pH$	1.1515	1.0731	0.175	0.4188

În urma analizării indicatorilor de adecvanță ai modelelor matematice prezentate în tabelul 22, se poate observa că R- coeficientul de corelație este sub 5 pentru toate funcțiile găsite, ceea ce denotă o corelație slabă/medie între concentrația metalelor dizolvate din apă și parametrii Q și pH-ul apei .

#### 2.3.2.4.2. Prelucrări grafice ale datelor experimentale

În fig. 55-60 au fost reprezentate dependentele concentrațiilor de metale grele din apă , funcție de parametrii : debitul și pH-ul apei.

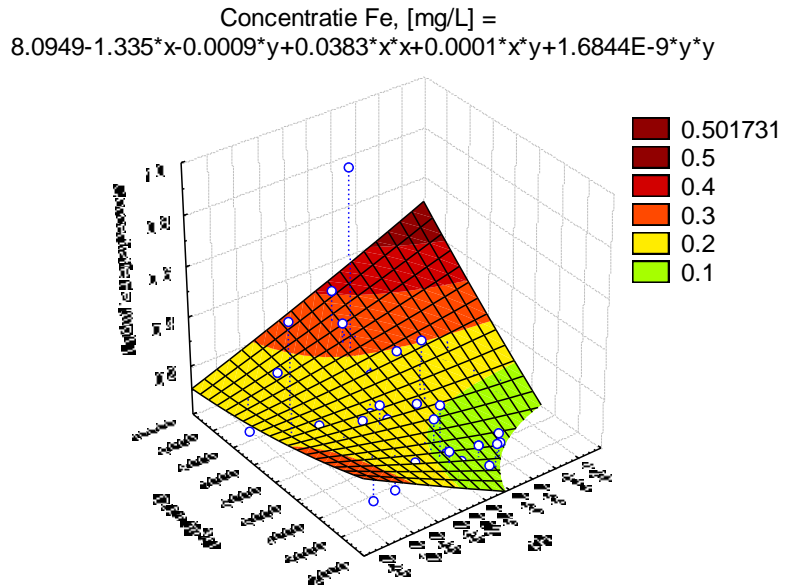


Fig.55 Dependența concentrației Fe de debitul și pH-ul apei

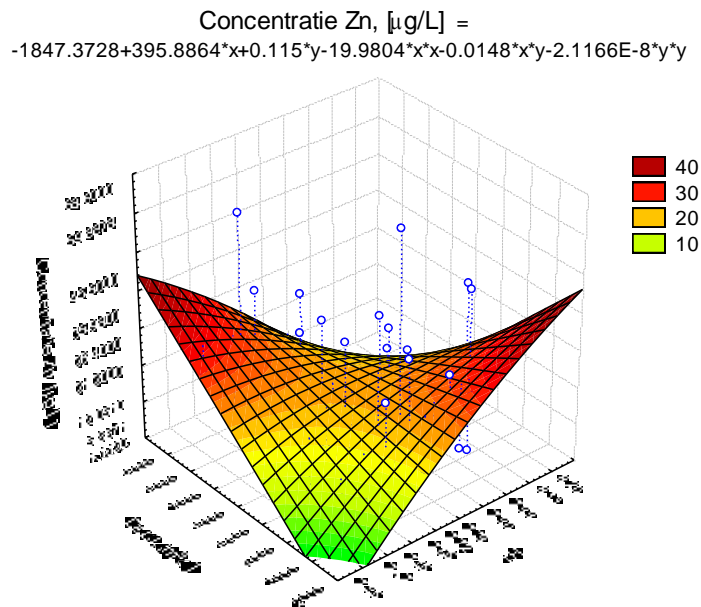


Fig.56 Dependența concentrației Zn de debitul și pH-ul apei

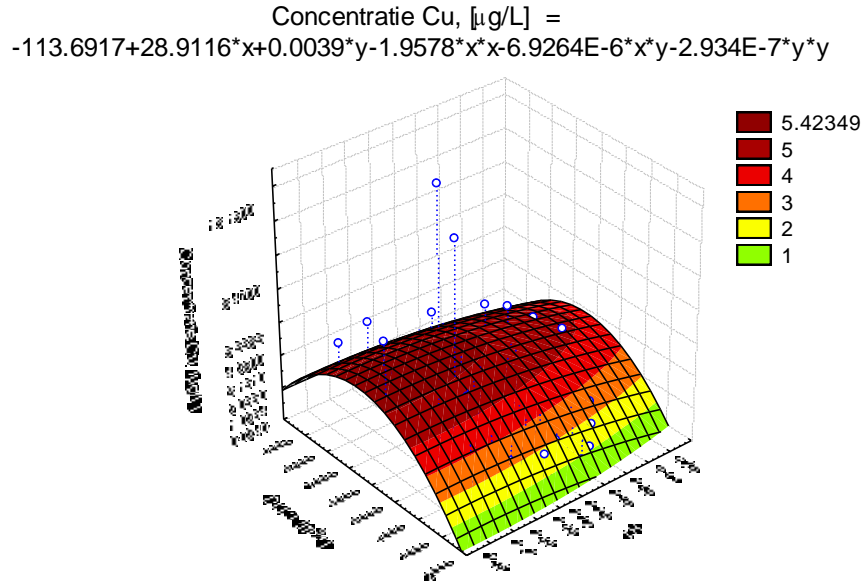


Fig.57 Dependența concentrației Cu de debitul și pH-ul apei

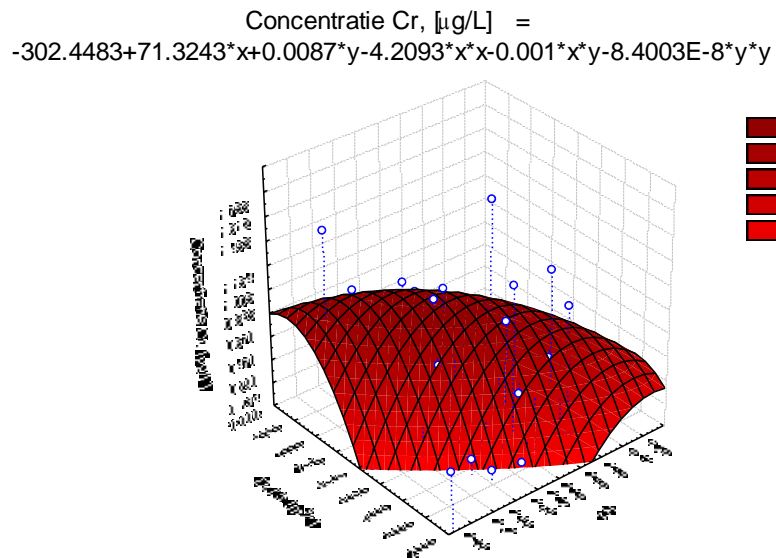


Fig.58 Dependența concentrației Cr de debitul și pH-ul apei

$$\text{Concentrație Cd, } [\mu\text{g/L}] = 58.2132 - 15.8678 \cdot x + 0.0009 \cdot y + 1.0888 \cdot x^2 - 0.0001 \cdot x \cdot y + 2.739 \cdot 10^{-8} \cdot y^2$$

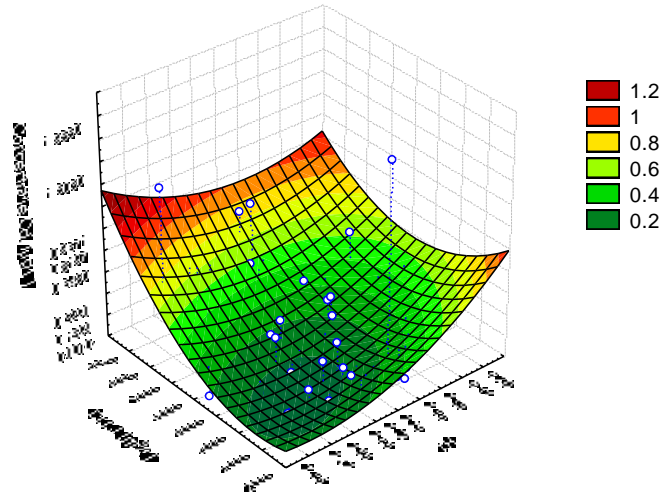


Fig.59 Dependența concentrației Cd de debitul și pH-ul apei

$$\text{Concentrație Ni, } [\mu\text{g/L}] = -190.9912 + 51.9213 \cdot x - 0.0022 \cdot y - 3.4987 \cdot x^2 + 0.0002 \cdot x \cdot y + 3.9253 \cdot 10^{-8} \cdot y^2$$

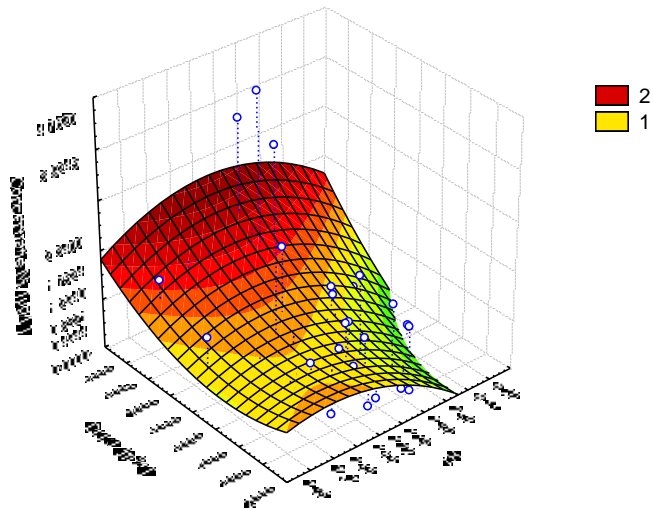


Fig.60 Dependența concentrației Ni de debitul și pH-ul apei



#### 2.3.2.4.3. Comentarii și concluzii

Prin analizarea graficelor din fig.55-60, se poate observa că metalele grele variază diferit în funcție de debitul și pH-ul apei.

În cazul Fe se observă că la valori mici ale pH-ului și ale debitului de apă, concentrația metalului crește ; aceeași tendință de creștere se poate observa și în cazul creșterii pH-ului și debitului.

În cazul Zn, se observă din fig.56 că la valori foarte mici ale pH-ului și debitului concentrația metalului scade, pe când la valori foarte mari ale pH-ului și ale aceluiași debit redus, concentrația Zn crește brusc. Chiar și la valori foarte mari ale debitului și pH-ului redus, concentrația Zn crește brusc.

Cuprul prezintă o evoluție surprinzătoare în raport cu pH-ul apei, în sensul că variază foarte puțin în raport cu acesta și depinde mai mult de variația debitului. O alură asemănătoare o prezintă și Cr.

Concentrația Ni din apă depinde mai mult de debit decât de pH; la valori din ce în ce mai mari ale debitului și pH-ului cuprins între 7,5-7,9, concentrația Ni crește foarte mult.

În general, se constată că o scădere a pH-ului apei conduce la o creștere a concentrației metalelor grele în apă, explicabilă printr-o intensificare a mobilizării acestora din sedimente. De asemenea, creșterea concentrației metalelor odată cu creșterea debitului denotă fie un aport de poluanți adus de celelalte cursuri de apă ce se descarcă în Dunăre, fie o repunere în suspensie a metalelor grele din sedimente.

#### **2.3.2.5. Dependența concentrației metalelor grele funcție de locație și temperatura apei**

Pentru identificarea dependențelor s-au folosit aceleași date experimentale redate în tabelul 18, prelucrate prin utilizarea programul MATLAB și a metodei corelației multiple neliniare de gradul 2.

Deși locația de prelevare a probelor de apă nu reprezintă un parametru fizico-chimic al apei, totuși a fost studiată aceasta dependență a concentrațiilor de metale grele funcție de locație, pentru că poate oferi informații deosebit de importante asupra existenței unor surse de poluare de-a lungul sectorului fluvial studiat.

##### 2.3.2.5.1 Modele matematice obținute. Calculul indicatorilor de adecvanță

Funcțiile matematice obținute pentru descrierea dependentelor între concentrațiile de metale grele din apă și locația (L) și temperatura apei ( $T_a$ ), precum și calculul indicatorilor de adecvanță ale modelelor identificate, sunt prezentate în tabelul 23.

Tabelul 23. funcțiile de corelație între concentrația de metal, locația și temperatura apei

Funcția de corelație între concentrația de metal și parametrii: duritate și temperatura apei	dispersia $\sigma^2$	deviația standard $\sigma$	indicator de precizie R2	coeficient corelație R
Fe = -12.0729 - 0.0124*L + 0.0259* T <sub>a</sub> + 0.0003*L*L - 8.898E-6*L* T <sub>a</sub> - 1.3324E-5* T <sub>a</sub> * T <sub>a</sub>	0.0137	0.1171	0.5376	0.7332
Zn = 105.6708 + 2.8653*L - 0.2302* T <sub>a</sub> - 0.0286*L*L - 0.0016*L* T <sub>a</sub> + 0.0001* T <sub>a</sub> * T <sub>a</sub>	248.915	15.777	0.115	0.340
Cu = -283.0032 - 1.8168*L + 0.6396* T <sub>a</sub> + 0.0291*L*L + 0.0008*L* T <sub>a</sub> - 0.0003* T <sub>a</sub> * T <sub>a</sub>	13.3783	3.6576	0.4467	0.6684
Cr = 3.4232 - 0.0744*L - 0.0041* T <sub>a</sub> + 0.0033*L*L - 2.9151E-5*L* T <sub>a</sub> + 1.7499E-6* T <sub>a</sub> * T <sub>a</sub>	0,4752	0.6889	0.0786	0.2803
Cd = 12.7998 + 0.0358*L - 0.0276* T <sub>a</sub> + 0.0003*L*L - 6.4833E-5*L* T <sub>a</sub> + 1.5317E-5* T <sub>a</sub> * T <sub>a</sub>	0.1271	0.3566	0.1866	0.4320
Ni = -70.0042 - 0.0249*L + 0.1496* T <sub>a</sub> + 0.0066*L*L - 0.0002*L* T <sub>a</sub> - 7.6499E-5* T <sub>a</sub> * T <sub>a</sub>	1.0027	1.0013	0.2819	0.5310

Din analiza indicatorilor de adecvanță calculați pentru modelele matematice identificate și prezentate în tabelul 23, se poate constata o corelație bună între concentrația Fe, Ni și Cu funcție de locația și temperatura apei, o corelație slabă pentru modelele Zn și Cd și o corelație total nesatisfăcătoare pentru modelul matematic al Cr.

#### 2.3.2.5.2. Prelucrări grafice ale datelor experimentale

În fig. 61 - 66 au fost reprezentate dependențele concentrațiilor de metale grele din apă, funcție de parametrii : locație și temperatura apei.

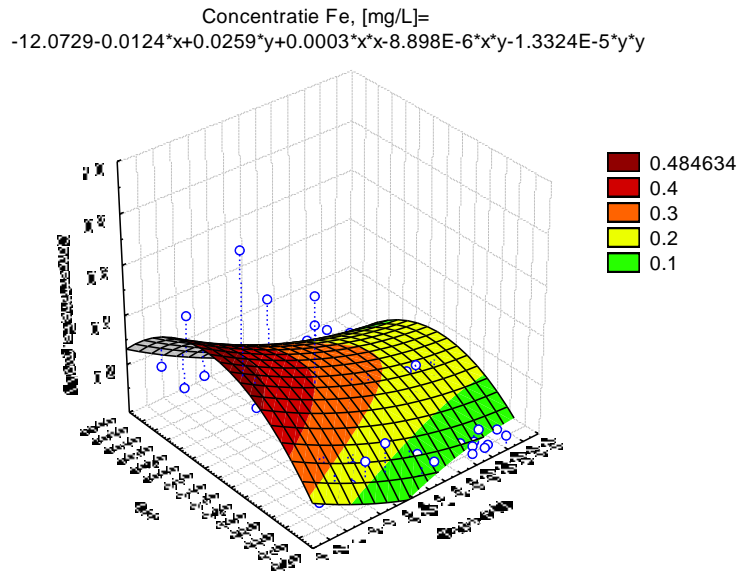


Fig.61. Dependența concentrației Fe de locație și temperatură

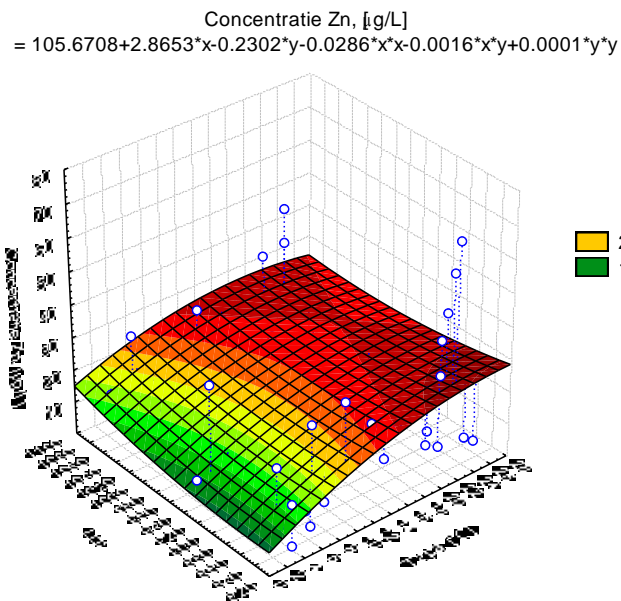


Fig.62. Dependența concentrației Zn de locație și temperatura apei

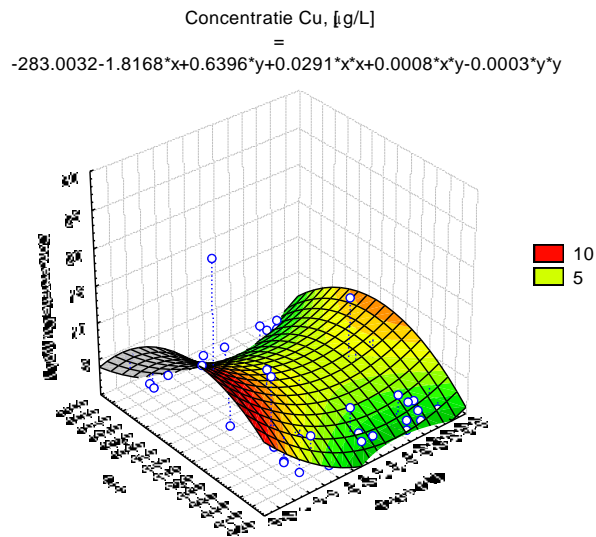


Fig.63. Dependența concentrației Cu de locație și temperatura apei

Concentratie Cr, [g/L]  
=

$$3.4232-0.0744*x-0.0041*y+0.0033*x*x-2.9151E-5*x*y+1.7499E-6*y*y$$

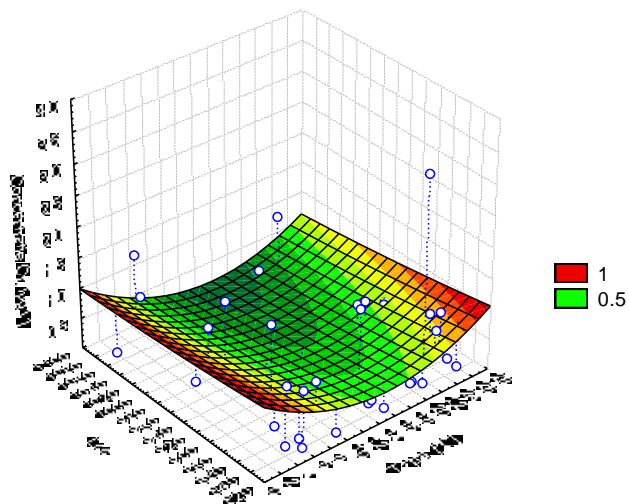


Fig.64. Dependența concentrației Cr de locație și temperatura apei

Concentratie Cd, [g/L]  
 $= 12.7998 + 0.0358 * x - 0.0276 * y + 0.0003 * x * x - 6.4833E-5 * x * y + 1.5317E-5 * y * y$

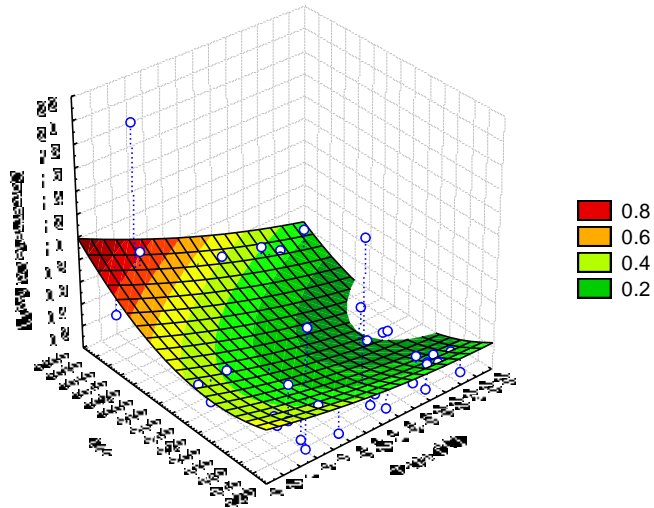


Fig.65. Dependența concentrației Cd de locație și temperatura apei

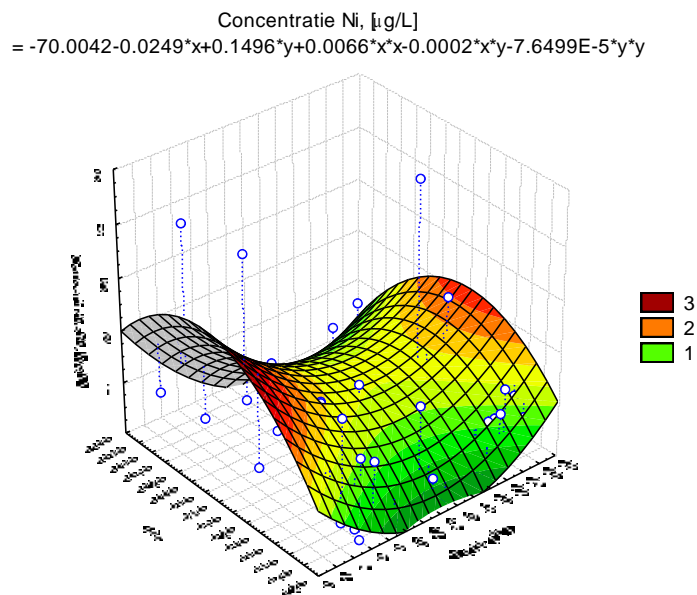


Fig.66. Dependența concentrației Ni de locație și temperatura apei

### 2.3.2.5.3. Comentarii și concluzii

Locația de prelevare a probelor este un indicator important în identificarea potențialelor surse de poluare.

Dintre toate funcțiile matematice identificate, cea a Fe-ului are coeficientul de corelație cel mai bun, cu alte cuvinte concentrația Fe-ului din apă depinde mult de locație; acest lucru dovedește existența unei surse de poluare cu Fe de-a lungul fluviului Dunărea.

Același lucru poate fi afirmat și despre Ni și Cu, însă într-o măsură mai redusă.

Singurul metal pentru care funcția matematică are un coeficient de corelație nesatisfăcător, este Cr; acest lucru ne-ar îndreptăți să credem că pe tronsonul studiat al Dunării, concentrația Cr din apă nu se datorează unei surse anume de poluare. Această concluzie este susținută și de reprezentarea grafică din figura 64 unde se observă că indiferent de locație, concentrația Cr este aceeași.

Nichelul, cuprul și fierul prezintă o alură asemănătoare a graficelor, în sensul că se observă clar o creștere a concentrației acestor metale în dreptul unei anumite locații.

Prin confruntarea informațiilor obținute în urma prelucrării datelor experimentale cu realitatea din teren, se poate identifica exact cauza ( fie ea naturală sau de natură umană) generatoare a acestor emisii de poluanți.

### **2.3.3 Cazul 3. Deducerea unei ecuații de bilanț masic pentru emisia și distribuția metalelor grele în apa de suprafață, particularizată pentru Arsen**

#### **2.3.3.1. Introducere**

Obiectivele vizate prin această studiu sunt :

- descrierea structurii corpului de apă de suprafață și punerea în evidență a componentelor acestuia, prin crearea unei scheme bloc a sistemului
- evidențierea modului de distribuție a metalelor grele între componentele corpului de apă, prin intermediul teoriei sistemelor;
- determinarea unui model matematic sub formă unei ecuații de bilanț de materiale a metalelor grele prezente într-un curs de apă de suprafață
- identificarea principalelor surse generatoare de Arsen în apele fluviului Dunărea de pe sectorul Baziaș Coronini, utilizând diagrama cauze-efect;
- deducerea și verificarea ecuației de bilanț (modelului matematic analogic), cu date experimentale obținute pentru Arsen.

#### **2.3.3.2. Descrierea lucrărilor efectuate .**

Pentru a putea descrie modul în care metalele grele ajunse în apă sunt distribuite și regăsite în anumite componente ale corpului de apă, a fost necesară imaginarea unei scheme bloc, prin intermediul teoriei sistemelor.

Teoria sistemelor este aceea care îmbină armonios elementele matematice abstracte cu reprezentarea unor sisteme reale, însoțite de o fenomenologie reală.

Din acest punct de vedere, teoria sistemelor este considerată un domeniu de interfață între investigarea sistemului real și utilizarea unor formule matematice adecvate pentru descrierea acestuia. [81]

Pe baza schemei bloc create s-a propus o ecuație de bilanț de materiale (metale grele) care este în același timp și expresia matematică a modelului real [125;126] ce descrie funcționarea sistemului fizic real luat în studiu.

Sistemul fizic real considerat a fost sectorul fluvial românesc Baziaș Coronini, pe o distanță de 31 km.

De pe acest tronson au fost recoltate probe de apă, materii în suspensie, plante, pești și sedimente, care au fost analizate din punct de vedere al conținutului de Arsen.

Rezultatele testelor efectuate au fost centralizate tabelar, constituind bază de date necesară verificării ecuației de bilanț propuse.

Ca studiu de caz pentru verificarea ecuației de bilanț a fost ales Arsenul deoarece este un element chimic cu acțiune foarte toxică asupra apei, chiar și la niveluri foarte scăzute [33;39] și care se găsește distribuit în toate componentele corpului de apă .[ 67.]

Toxicitatea Arsenului depinde foarte mult de forma chimică sub care acesta se află în apă, știut fiind că formele anorganice de Arsen sunt nocive, în comparație cu cele organice, care pot fi tolerate de organismele acvatice [127]

### 2.3.3.3. Date experimentale obținute

Baza de date necesară a fost realizată în urma monitorizării complexe a apelor Dunării în septembrie 2007, prin programul internațional „Joint Danube Survey 2” .[10] .

Această acțiune de monitorizare s-a concretizat prin recoltarea și analizarea conținutului de metale grele din probele de apă, materii în suspensie, sedimente, pești și plante subacvatice existente în Dunăre.

Pentru sectorul fluvial românesc supus analizei, situat între Baziaș și Coronini, datele au fost grupate și sistematizate sub formă tabelară.

Acestea sunt prezentate în tabelul 24.

Tabelul 24. Concentrațiile de Arsen obținute în luna septembrie 2007 pentru tronsonul Baziaș Coronini

Locația / km fluvial al Dunării	Baziaș, km 1071	Coronini, km 1040
Concentrație de As în apă [mg/l]	$2,48 \cdot 10^{-3}$	$2,64 \cdot 10^{-3}$
Debitul de apă, [l/s]	4740	4740
Concentrația de As în suspensii [ mg/kg]	18,5	18,5
Debite de aluviuni în suspensie, [kg/s]	122	144
Concentrație de As în sedimente, [mg/kg]	227,44	426,6
Volum sedimente, [m <sup>3</sup> /m/zi]	0,011	0,011
Concentrație As în pești (abramis brama), [mg/kg]	0,08	0,08
Masă estimată de pește bentonic, [kg ]	16560	16560

Aceste date stau la baza obținerii ecuației de bilanț masic pentru emisia și distribuția metalelor grele în apa de suprafață a tronsonului propus, luat în studiu.

### 2.3.3.4. Rezultate și discuții

#### 2.3.3.4.1. Schema bloc a sistemului în care are loc distribuția metalelor grele.

Ținând cont de definiția “corpului de apă”, dată de Directiva cadru privind apa 2000/60/CE, ca fiind un element discret și semnificativ al apelor de suprafață, s-a considerat sectorul fluvial studiat Baziaș – Coronini, a fi un sistem complex, alcătuit dintr-o multitudine de entități : apă, plantele acvatice, peștii, sedimentele și particulele materiale în suspensie, toate interconectate între ele și între care există o anumită organizare și o serie de interacțiuni.



Schema bloc pentru acest sistem a fost concepută pornind de la ideea existenței celor 3 tipuri de conexiuni dintre subsistemele aceluiași sistem: conexiune serie, conexiunea paralel și conexiunea în opoziție cu retroacțiune.

La interconectarea a două sisteme apar întotdeauna interacțiuni în două sensuri: în sens principal, care corespunde sensului de transmitere a informației, și în sens opus, numit sens secundar. [82]

Două sau mai multe sisteme sunt considerate a fi **conectate în serie** atunci când variabila de ieșire a unui sistem constituie variabila de intrare pentru celălalt sistem, ca în fig.67.

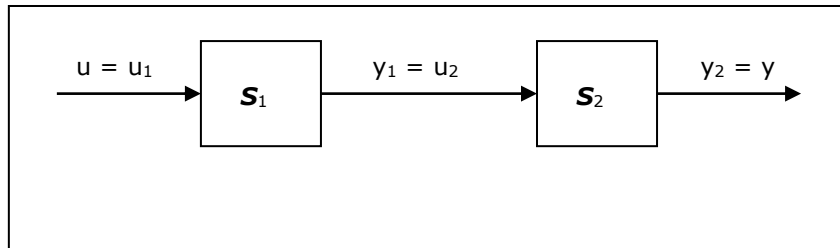


Fig.67 Conexiunea în serie a doua subsisteme componente ale unui sistem

Similar acestei conexiuni poate fi considerată și legătura între apă și materiile solide în suspensie, ca și între plante, pești și sedimente, întrucât cantitatea de metale grele existentă în apă se reține, o parte, la suprafață materiilor în suspensie, o altă parte se reține de către pești, la nivelul branhiilor și al mușchilor dorsali [33], iar o altă parte este regăsită în plantele acvatice.

Ca și conexiunea în serie, **conexiunea în paralel** a sistemelor poate fi generalizată pentru un număr finit de sisteme.

Ceea ce este obligatoriu la conectarea în paralel a sistemelor este existența, la intrarea în ansamblul de subsisteme, a unui punct de ramificație, iar la ieșire, a unui bloc sumator punct de însumare, așa cum se observă în fig.68.

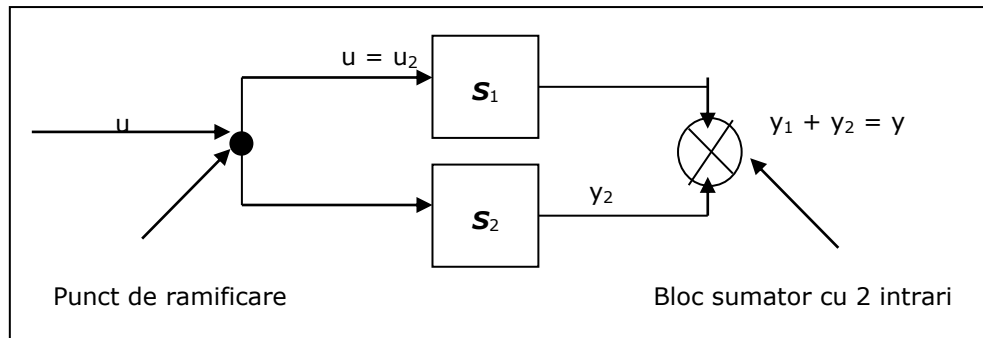


Fig.68. Conexiunea în paralel a doua subsisteme componente ale unui sistem

Un al treilea tip de conexiune considerat a fi regăsit între componentele corpului de apă este **conexiunea cu reacție** sau în opoziție, în care mărimea de intrare a primului subsistem se compune din mărimea de intrare a conexiunii și din mărimea de ieșire a celui de-al doilea subsistem.

O caracteristică principală a conexiunii în opoziție a sistemelor este aceea că mărimea de ieșire a primului sistem este atât intrare pentru cel de-al doilea sistem cât și ieșire a conexiunii.

Din figura 69 se observă că la conectarea în opoziție a două sisteme este necesar a fi îndeplinită condiția de existență a unui bloc sumator, la intrarea în ansamblul de subsisteme și a unui punct de ramificație, la ieșire, adică exact opus tipului de conectare în paralel.

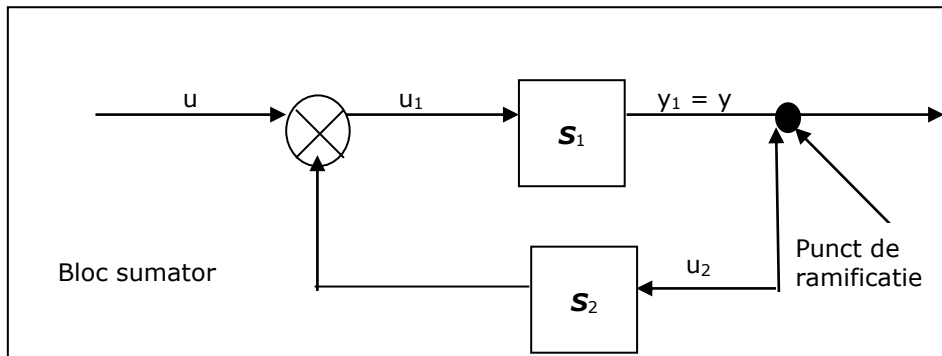


Fig.69 Conexiunea în opoziție cu retroacțiune a doua subsisteme

Partea superioară a structurii din figura 69 alcătuiește **calea directă** a conexiunii iar partea inferioară constituie **calea de reacție a conexiunii**. [82]

Despre calea de reacție se spune că realizează o legătură inversă, adică o legătură având sensul dinspre ieșire spre intrare și care adeseori este întâlnită sub denumirea de **feedback** sau conexiune inversă.

Luând în considerare toate aceste aspecte teoretice a fost concepută schema bloc a sistemului fizic propus spre studiu, ale cărui limite imaginare au fost desemnate prin intermediul celor două localități Baziaș și Coronini.

Această schema este redată în fig.70

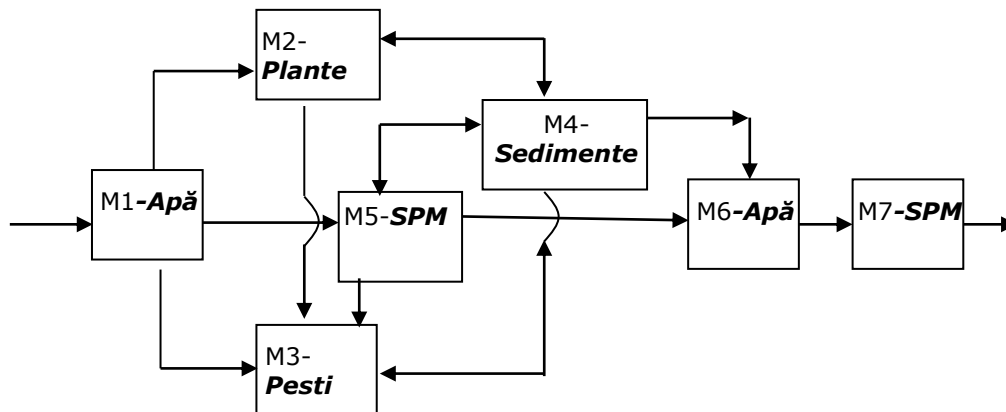


Fig.70 Schema bloc propusă pentru sistemul în care are loc distribuția metalelor grele împreună cu subsistemele componente

Elementele componente din schema bloc a sistemului sunt următoarele:  
 M1 - masa de metale grele în apă, în formă dizolvată, la intrarea în sistem;  
 M2 - masa de metale grele existentă în plante;  
 M3 - masa de metale grele existentă în pești;  
 M4- masa de metale grele existentă în sedimente la intrare în sistem;  
 M5- masa de metale grele reținută la suprafața suspensiilor, la intrare în sistem;  
 M6 – masa de metale grele, în apă, la ieșirea din sistem;  
 M7 – masa de metale grele, reținută la suprafața suspensiilor, la ieșirea din sistem.

Se observă din fig.70 că există o conectare combinată a elementelor sistemului și anume două conectări în serie, una între M1, M5, M6, M7 și una între M3, M4, M2; 2 conectări în paralel între M2 cu M3 și M4 cu M5 și 3 conectări în opoziție cu retroacțiune M4 cu M2, M4 cu M5 și M4 cu M3.

Conectarea în paralel între M2 și M3 este explicată prin faptul că plantele acvatice, care pot reține în țesutul lor, prin intermediul frunzelor, rădăcinilor sau rizomilor [128] concentrații de metale grele ce pot depăși cu 10 până la 100 de ori concentrația metalelor din apă [129] pot constitui hrană pentru pești.

La rândul lor, peștii sau plantele, lipsite de viață, ajung pe fundul albiei râului, în sedimente.

Cele 3 retroacțiuni reprezentate în schema bloc pun în evidență faptul că prin fenomene de resuspensie, metalele grele din sedimente pot ajunge din nou în corpul peștilor, al plantelor sau pot fi readsorbite la suprafața materiilor solide în suspensie.

#### 2.3.3.4.2. Ecuția de bilanț de materiale pentru distribuția concentrațiilor de metale grele în apa de suprafață

Pentru un sistem în care au loc procese, cu sau fără reacție chimică, într-un interval de timp dat [130], se poate scrie ecuația de bilanț de masă care reprezintă, totodată și un model matematic ce descrie funcționarea sistemului.

S-a pornit de la următoarea formula:

$$Masa\ metal\ total\ intrată + Masa\ metal\ existentă = Masa\ metal\ total\ ieșită + Masa\ metal\ rămasă \quad (ec.44)$$

unde: Masa metal total intrată/ieșită reprezintă suma dintre masa de metal prezentă în apă și masa de metal reținută la suprafața materiilor în suspensie, la intrare/ieșire.

Dacă se extrapolează ecuația ec.44 pentru sistemul reprezentat prin schema bloc din fig.57, expresia devine:

$$(M1 + M5) + (M2 + M3 + M4) = (M6 + M7) + (\Delta M2 + \Delta M3 + \Delta M4) \quad (ec.45)$$

În care, pentru un anumit interval de timp ales:

$\Delta M2$  = reprezintă masa de metale grele acumulată în corpul plantelor acvatice;

$\Delta M3$  = masa de metale acumulată în corpul peștilor;

$\Delta M4$  = masa de metale grele acumulată în sediment.

Relația data de ec.45 reprezintă ecuația bilanțului de materiale (metale grele), care este în același timp modelul matematic ideal al sistemului prezentat în schema bloc din figura 70.

#### 2.3.3.4.3. Identificarea surselor generatoare de Arsen prin utilizarea diagramei cauze efect

Pentru a putea verifica ecuația de bilanț pentru metalele grele din apă, redată de ec.45, a fost ales Arsenul, întrucât este un metal greu foarte toxic pentru organismele acvatice.

Totodată a fost necesară identificarea surselor potențiale generatoare de Arsen de pe tronsonul fluvial luat în studiu, situat între localitățile Baziaș și Coronini, pe distanța de 31 km, redată în fig.71

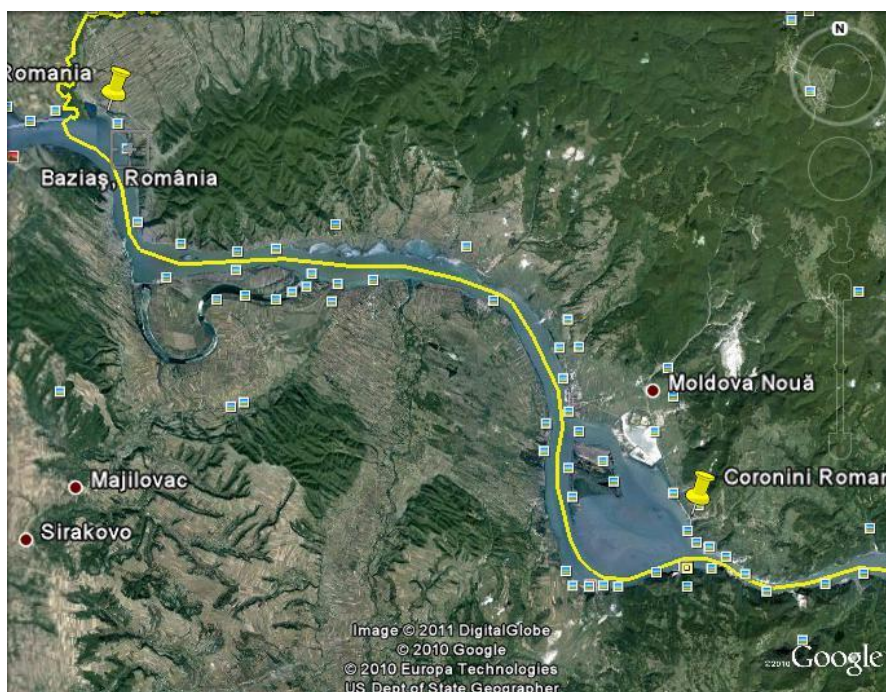


Fig 71 Sectorul fluvial al Dunării, Baziaș – Coronini [131]

În scopul atingerii obiectivelor propuse au fost analizate, printr-un studiu bibliografic, toate activitățile care sunt generatoare de metale grele și în special de Arsen.

Toate aceste activități au fost grupate în funcție de domeniile de activitate și a fost imaginată diagrama cauze-efect particularizată pentru Arsen, redată în fig.72. [97;132]

Principalele surse generatoare de Arsen în apele de suprafață, evidențiate prin intermediul acestei diagrame, au fost confruntate cu activitățile care se desfășoară de-a lungul fluviului Dunărea, pe tronsonul studiat, puse în evidență prin intermediul Registrului E-PRTR, prezentat la cap. 1.6.1.al prezentei teze.

Sursele de Arsen, potențial poluatoare ale apelor Dunării, identificate pe acest sector au fost :

- agricultura - prin aplicarea de tratamente cu insecticide, ierbicide sau raticide pe bază de Arsen, necesare creșterii și dezvoltării culturilor vegetale
- halda de steril și cele două iazuri de decantare de la fosta exploatare miniera de cupru de la Moldova Nouă, ținând cont de faptul că Arsenul se obține ca produs secundar în cadrul unităților de prelucrare a minereurilor de cupru (actualmente închisă), [23]
- structura geologică a solului, întrucât în zona Banatului, ce include zona Oravița Moldova Nouă, au fost identificate, în sol, combinații ale anionului complex arseniat ( $\text{AsO}_4$ )<sup>-3</sup> cu metale grele bivalente ca:  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ , compuși foarte stabili în prezența moleculelor de apă .[35]
- 5 așezări umane (Divici, Belobresca, Pojejena, Măcești, Moldova Nouă)
- activitățile de transport naval și rutier.

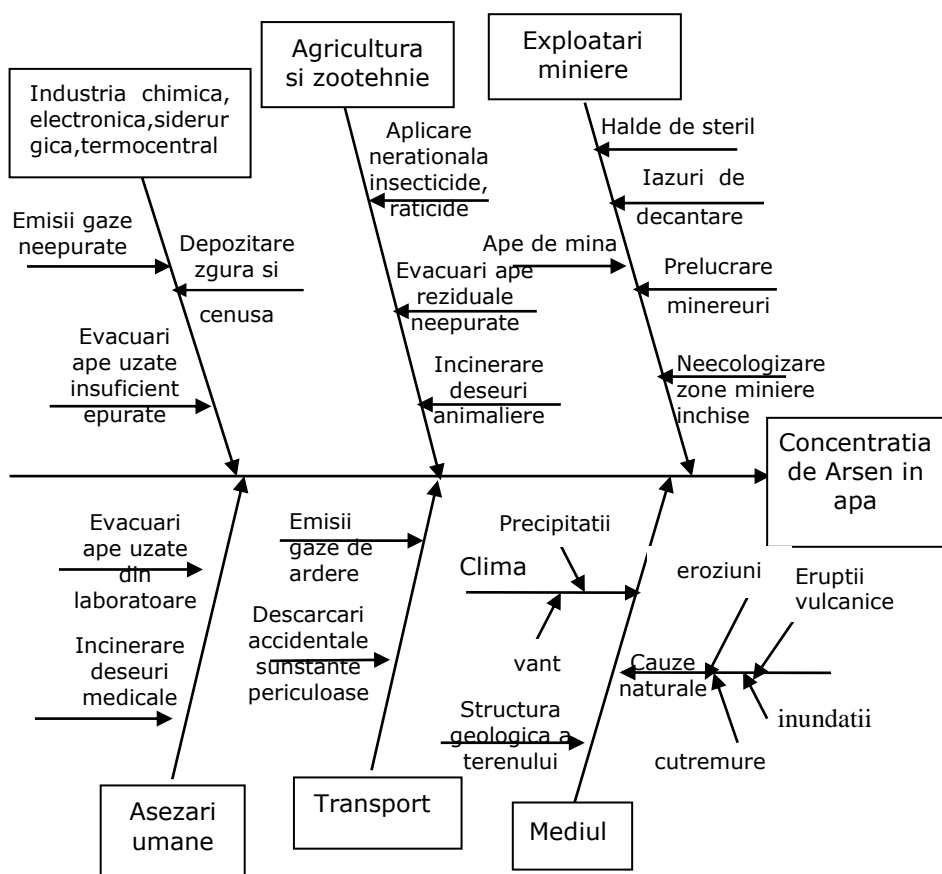


Fig. 72. Diagrama cauze-efect pentru studiul proceselor de emisie a Arsenului în apă [97;132]

#### 2.3.3.4.4. Particularizarea ecuației de bilanț și verificarea ei cu datele experimentale obținute pentru Arsen

Pentru a putea adapta ecuația de bilanț a metalelor grele (modelul teoretic al sistemului) identificată prin ec.45, la sistemul real considerat (sectorul fluvial Baziaș Coronini) s-a ținut cont de unele **aspecte practice din teren** :

- termenii modelului matematic au fost calculați pentru intervalul de timp de o zi; din motive legate de tehnicile de monitorizare (probele necesitând mai multe zile de recoltare) bilanțul de materiale s-a calculat pentru o lună .

- valorile pentru volumul de sedimente existent în albia fluviului Dunărea (tabelul 24), au fost furnizate de către Sistemul Hidroenergetic și de Navigație SHEN Porțile de Fier. Acestea au fost calculate la nivelul anului 2006 și s-au considerat valabile și pentru anul 2007 [79]

- pentru estimarea cantității de pește bentonic existent în Dunăre, pe perioada de monitorizare, s-a luat în calcul cantitatea de pește capturată din Dunăre, pe sectorul analizat, în luna august 2007 și anume 165,6 kg, întrucât în luna septembrie nu se prinde pește [133]. Considerând că această cantitate reprezintă 1% din totalul de pește bentonic existent în sectorul analizat al Dunării, s-a obținut cantitatea totală prezentată în tabelul 24.

Pentru ca modelul matematic real al sistemului să nu fie complicat inutil, au fost adoptate următoarele **ipotezele simplificatoare** :

- în apele curgătoare ponderea cea mai mare a concentrației de metale grele se regăsește în proporție similară în sedimente și materii în suspensie [134]. Ținând cont de acest fapt s-a considerat că acumulările de metale grele din plante și pești, într-o lună de zile, sunt cantitativ ne semnificative, fapt pentru care  $\Delta M_2$  și  $\Delta M_3$  au fost considerate a fi nule;

- tipurile de plante întâlnite în sectorul danubian analizat au fost: P.Perfoliatus, C.Submersum, Perfoliatus Trichoides - una din cele mai rare plante acvatică [135] (aceasta plantă a fost identificată, cu ocazia cercetărilor prezentei teze, în clisura Dunării, în zona Coronini-Svinița) ; Perfoliatus Nodosus [136]; Toate aceste plante, în perioada lunii septembrie, intră într-un proces de descompunere, rămânând pe fundul albiei, fapt pentru care s-a considerat că valoarea concentrației Arsenului în plante,  $M_2$  este nulă.

- analizând efectiv realitățile din teren pe distanța studiată de 31 km, s-a considerat că nu există surse difuze sau punctuale de Arsen decât pe o distanță de 10 km amonte de Coronini, sector în care se află exploatarea agricole și exploatarea minieră de cupru de la Moldova Nouă.

Ținând cont de cele menționate mai sus, ecuația 45 devine:

$$(M_1 + M_5) + (M_3 + M_4) = (M_6 + M_7) + \Delta M_4 \quad (\text{ec.46})$$

Pentru calcularea termenilor ecuației 46 au fost propuse următoarele expresii matematice, pentru intervalul de timp ales:

$$M_1 = C_{i \text{ As-apă}} \cdot Q_{\text{apă}} \cdot t$$

$$M_3 = m_{\text{pește}} \cdot C_{\text{As-pește}}$$

$$M_4 = C_{i \text{ As-sedimente}} \cdot V_{\text{sedimente}} \cdot \rho_{\text{sedimente}} \cdot d$$

$$M_5 = C_{i \text{ As-suspensii}} \cdot Q_{i \text{ -suspensii}} \cdot t$$

$$M_6 = C_{e \text{ As-apă}} \cdot Q_{\text{apă}} \cdot t$$

$$M_7 = C_{e \text{ As-suspensii}} \cdot Q_{e \text{ -suspensii}} \cdot t$$

$$\Delta M_4 = (C_{e \text{ As-sedimente}} - C_{i \text{ As-sedimente}}) \cdot V_{\text{sedimente}} \cdot \rho_{\text{sedimente}} \cdot d$$

unde:

$C_{iAs-ap\acute{a}}$  – concentrația de As în apă, la intrarea în sistem, [mg/l];

$Q_{ap\acute{a}}$  – debitul de apă, [l/s];

$t$  – timp, [s];

$m_{pește}$  – masa de pește bentonic, [kg];

$C_{As-pește}$  - concentrația de As în pești, [mg/kg];

$C_{iAs-sedimente}$  - concentrația de As în sedimente la intrare în sistem, [mg/kg];

$V_{sedimente}$  – volumul sedimentelor, [m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>zi];

$\rho_{sedimente}$  – densitatea sedimentelor asimilată cu cea a nisipului cu granulația 0-3 mm, 1300 [kg/m<sup>3</sup>];

$d$  – distanța de sedimentare [m];

$C_{iAs-suspensii}$  – concentrația de As reținută la suprafața particulelor în suspensie, la intrare în sistem [mg/kg];

$Q_{i-suspensii}$  – debitul de aluviuni în suspensie la intrarea în sistem, [kg/s];

$C_{eAs-ap\acute{a}}$  – concentrația de As în apă, la ieșirea din sistem, [mg/l];

$C_{eAs-suspensii}$  – concentrația de As reținută la suprafața particulelor în suspensie, la ieșirea din sistem [mg/kg];

$Q_{e-suspensii}$  – debitul de aluviuni în suspensie la ieșirea din sistem, [kg/s].

$C_{eAs-sedimente}$  - concentrația de As în sedimente la ieșirea din sistem, [mg/kg];

Folosind aceste formule de calcul și înlocuind cu valorile din tabelul 24, au fost calculați termenii ecuației 46, care sunt prezentați în tabelul 25.

Tabelul 25. Termenii calculați ai ecuației 46

Termenii ecuației	Simbol	Valoare calculată, [kg As]
- masa de metale grele în apă, în formă dizolvată, la intrarea în sistem	M1	1,015
- masa de metale grele existentă în pești	M3	$1,324 \cdot 10^{-3}$
- masa de metale grele existentă în sedimente, la intrare în sistem, calculată pe distanța de 1000 m	M4	3,252
- masa de metale grele reținută la suprafața particulelor în suspensie, la intrare în sistem	M5	195
- masa de metale grele, în apă, la ieșirea din sistem	M6	1,081
- masa de metale grele, reținută la suprafața suspensiilor, la ieșirea din sistem	M7	230,163
- masa de metale grele acumulată în sedimente	$\Delta M4$	28,479

Introducând valorile calculate în ecuația 46 se obține o abatere a modelului matematic real în raport cu modelul matematic ideal de 23,27 %.

Prin analizarea valorilor calculate ale termenilor din ec.46 și implicit ale ecuației de bilanț se observă că masa de metale grele la ieșirea din sistem este mai mare decât masa metalelor grele de la intrarea în sistem.

Acest lucru conduce la concluzia că a existat o sursă de Arsen, care a contribuit la acumularea acestui poluant pe sectorul luat în studiu.

### 2.3.3.5. Concluzii

Ca urmare a elaborării schemei bloc a sistemului studiat, au fost redate, prin prisma teoriei sistemelor, numărul de elemente componente existente în sistem, modul de interconectare al acestora, precum și interacțiunile posibile ce apar.

Pe baza schemei bloc elaborate s-au determinat expresiile matematice pentru modelul ideal (ec.45) și pentru modelul real (ec.46), după ce s-au emis o serie de ipoteze simplificatoare.

Utilizând baza de date experimentale (tabelul 24 și tabelul 25) pentru studiul de caz abordat, s-a observat că între modelul ideal și cel real al sistemului redat în schema bloc din figura 69, există o abatere de 23,27 % acceptabilă, dacă se iau în considerare ipotezele simplificatoare admise, precum și erorile care apar în analizarea probelor recoltate și în prelucrarea datelor experimentale.

Prin analiza modelului matematic real s-a pus în evidență faptul că, pe tronsonul studiat al fluviului Dunărea, între localitățile Baziaș și Coronini, a existat o sursă sau mai multe de Arsen, care au determinat o creștere a concentrației acestuia în apă, sedimente și suspensii, la ieșirea din sistem.

Cu ajutorul diagramei cauze efect, aceste surse au fost identificate ca fiind iazurile de decantare de la unitatea de prelucrare a minereurilor de cupru de la Moldova Nouă și exploatațile agricole care utilizează insecticide pe bază de Arsen .

La data recoltării probelor aferente acestei lucrări, exploatarea miniera de la Moldova Nouă încă era în funcțiune, după care a fost închisă.

De asemenea trebuie precizat că în cadrul studiului de caz abordat, la nivelul anului 2007 concentrațiile Arsenului în apă, nu au depășit valoarea de 2,48  $\mu\text{g/l}$ , încadrându-se în limitele maxim standard admise de 20  $\mu\text{g/l}$  [52]. Însă concentrația de Arsen din sedimente ( 227,44 mg As/kg în Baziaș și respectiv 426,6 mg As/kg în Coronini) depășește cu mult limitele standard impuse de legislația românească.

Studiile următoare ce vor fi prezentate în această teză, se vor axa pe impactul produs de iazurile de decantare și de haldele de steril asupra conținutului de metale grele din apele, sedimentele Dunării și organismelor din mediul acvatic, chiar și după închiderea exploatărilor miniere .

### **2.3.4. Cazul 4. Influența surselor de poluare asupra concentrațiilor de metale grele din sedimentele fluviului Dunărea, pe sectorul Moldova Veche – Svinița (comportarea dinamică, caracterizarea fenomenelor ce însoțesc transportul de metale grele și compararea rezultatelor cu standardele românești în vigoare).**

#### **2.3.4.1 Introducere**

Dintre toate componentele corpului de apă, analiza conținutului de metale grele din sedimente reflectă cel mai bine gradul de poluare a unui curs de apă de suprafață, întrucât prin sedimentare este favorizat fenomenul de acumulare al acestor poluanți conservativi.



Metalele grele acumulate în patul albiei pot fi readuse în corpul de apă, prin fenomene de resuspensie, contribuind astfel la ridicarea nivelului de poluare al acestuia. [22; 137]

Având în vedere aceste considerente și ținând cont de faptul că în anul 2007 au fost identificate concentrații foarte mari de metale grele în sedimentele de pe malul românesc al fluviului Dunărea, în apropierea exploatării miniere Moldova Nouă, așa cum se observă din fig.73, s-a considerat oportună derularea, în august 2011, a unei noi acțiuni de recoltare și analizare a sedimentelor din acea zonă.

Cauzele existenței acestor valori ridicate de metale grele s-au considerat a fi atât cele naturale, datorate structurii geologice a solurilor din zonă, cât și cele datorate activităților antropice, de extracție și prelucrare a minereurilor de cupru, precum și a aplicării tratamentelor fitosanitare în agricultură. [138]

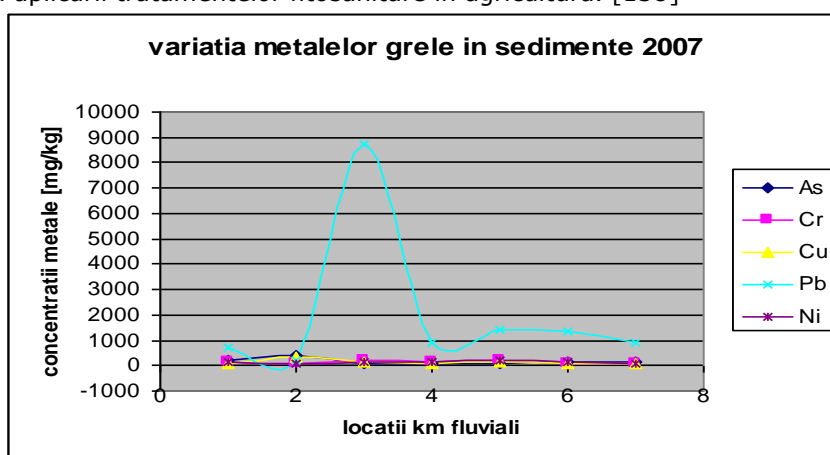


Fig.73. Variația concentrațiilor de metale grele din sedimentele sectorului fluvial Baziaș-Moldova Veche-Coronini-Svinița-Orșova, în anul 2007 imediat după sistarea activității miniere

Obiectivele avute în vedere în această studiu au fost:

- evidențierea nivelului actual de poluare al apei prin recoltarea probelor de sedimente din zona fostei exploatări miniere de la Moldova Nouă ;
- determinarea concentrației de metale grele (Pb, As, Hg, Zn, Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Cr, Cd ) din sedimentele fluviului Dunărea, din 4 locații diferite (Moldova Veche-amonte de exploatarea minieră Moldova Nouă; aval exploatarea miniera Moldova Nouă; Coronini – la 8 km de exploatarea minieră; Svinița – la 49 km de exploatarea minieră);
- descrierea modului de variație a concentrațiilor de metale grele din sedimente prin compararea valorilor determinate la nivelul anului 2011, cu cele identificate în anul 2007, imediat după sistarea activității miniere;
- studierea influenței iazurilor de decantare a sterilului și a batalului de concentrat de cupru, existente în cadrul exploatării miniere, asupra variației concentrațiilor de metale grele din sedimente, chiar și după oprirea funcționării acestora.
- determinarea concentrațiilor de metale grele din sedimente, la diferite adâncimi ale fluviului Dunărea (3m, 5m și 8 m) în vederea stabilirii influenței profilului albiei Dunării asupra fenomenului de sedimentare și acumulare a acestora.

### 2.3.4.2 Descrierea lucrărilor efectuate

În luna august 2011 au fost prelevate probe de sedimente din patru locații diferite, evidențiate în tabelul 26 și de la adâncimi diferite ale albiei minore a fluviului Dunărea, atât în amonte cât și aval de exploatarea minieră Moldova Nouă, pe o distanță de 62 km cuprinsă între localitățile dunărene Moldova Veche, Coronini și Svița, reprezentate în fig.74

Tabelul 26. Coordonatele geografice ale punctelor de prelevare [ 131 ]

Nr. Crt	Locația de prelevare a probelor	Latitudine	Longitudine
1	Amonte Moldova Noua	N 44°43'17.98"	E 21°36'57.75"
2	Aval Moldova Noua	N 44°41'50.60"	E 21°39'42.65"
3	Coronini	N 44°40'26.94"	E 21°40'46.30"
4	Svița	N 44°32'24.25"	E 22°3'46.15"

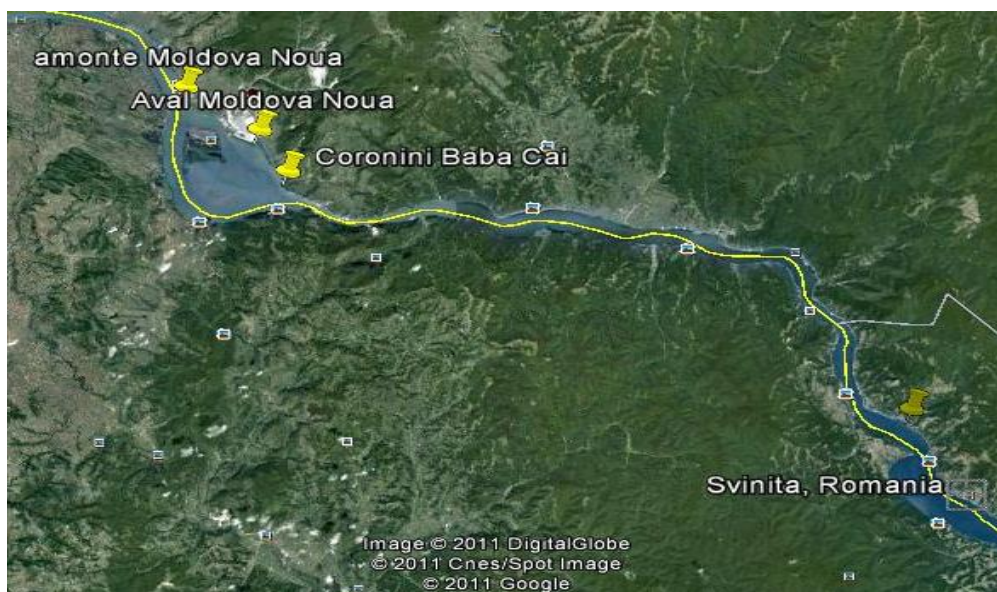


Fig.74. Localizarea celor 4 puncte de prelevare a probelor de sediment din Dunăre [131]

Probele de sediment au fost recoltate cu ajutorul unui scafandru profesionist.

Sedimentele au fost prelevate în fiole de plastic de 100 ml, cu capac filetat, inscripționate adecvat în funcție de locația și adâncimea de prelevare.

Cu ajutorul pH-metrului portabil tip HANNA HI 991001 au fost determinate in situ temperatura și pH-ul apei.

Mostrele recoltate au fost transportate într-o ladă frigorifică, fiind ulterior congelate și păstrate nefiltrate până la efectuarea analizelor de laborator.

### 2.3.4.3. Date experimentale obținute

În laboratorul Agenției pentru Protecția Mediului Mehedinți s-a realizat pregătirea probelor de sedimente, în vederea efectuării analizelor.

Decongelarea probelor s-a făcut lent, la temperatura camerei, timp de 24 ore. Ulterior acestea au fost supuse operațiunilor de :

- decantare în vederea separării masei sedimentare,
- filtrare în scopul îndepărtării apei,
- uscarea naturală a sedimentelor (nămol) în cameră aerisită timp de o săptămână, pentru eliminarea mirosurilor și stabilizarea probelor,
- uscare în etuvă la temperatura de 250°C, timp de 2 ore
- mojarare și cântărire.

Analiza calitativă, în scopul identificării metalelor și cea cantitativă, pentru determinarea concentrației metalelor din probele pregătite, au fost efectuate în laboratorul Facultății de Chimie Industrială și Ingineria Mediului din cadrul Universității Politehnica Timișoara.

Metale grele ca Pb, As, Hg, Zn, Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Cr, Cd au fost analizate prin metoda fluorescenței de raze X (FRX), cu aparatul tip Niton XL3t GoldDD+.

Fluorescența de raze X, folosită la identificarea elementelor chimice ale probei, precum și a concentrației sau a masei acestora, [113] se bazează pe excitarea probei cu raze X și observarea razelor X emise.

S-a ales utilizarea acestei metode instrumentale de analiză datorită rapidității în determinarea probelor, a sensibilității ridicate și a gradului mare de siguranță a rezultatelor, precum și datorită faptului că au putut fi utilizate cantități mici de probe [112].

Valorile concentrațiilor acestor metale în probele de sediment sunt prezentate în tabelul 27.

Tabelul 27. Metale grele analizate cu metoda FRX

Localitate	Adâncime de recoltare [m]	Pb [mg/kg]	As [mg/kg]	*Hg [mg/kg]	*Zn [mg/kg]	*Cu [mg/kg]	*Ni [mg/kg]	Co [mg/kg]	Fe [mg/kg] x10 <sup>2</sup>	Mn [mg/kg]	*Cr [mg/kg]	*Cd [mg/kg]
Moldova Veche amonte iaz decantare	3	62	22	7	156	279	48	59	221	706	98	-
	10	18	6	-	311	195	35	19	222	456	224	-
	16	30	11	-	212	147	79	62	239	764	111	129
Moldova Veche aval iaz decantar	1,5	22	10	5	142	90	66	73	217	607	84	-

e												
	2,5	30	38	4	522	1064	91	273	356	1106	36	-
	5	36	10	8	173	69	67	66	264	887	106	-
	8	37	14	-	171	118	65	176	271	949	86	282
Coronini	3	45	20	-	261	175	80	136	326	978	141	-
	5	51	20	1	270	180	84	60	315	902	119	-
	8	92	58	-	520	808	79	226	391	1047	94	18
Svinița	2	35	15	-	170	65	119	141	276	757	227	-
	3	41	17	-	225	52	69	176	315	876	163	-
	6	50	18	3	273	64	101	125	349	855	165	-
	8	52	15	4	281	64	102	113	351	840	189	98

Analizând rezultatele obținute și prezentate în tabelul 27, se poate observa că toate valorile concentrațiilor de Hg, Zn ( cu excepția valorii de 142 mg/kg ), Cu, Ni ( cu excepția valorii de 35 mg/kg), Cd și Cr ( cu excepția valorilor mai mici de 100 mg/kg) din sedimente, **menționate cu asterisc \***, prezintă depășiri ale limitei maxim admisibile ale acestor metale în sediment.

#### 2.3.4.4 Rezultate și discuții

Zăcămintele sulfuroase de cupru de la Moldova Nouă au, pe lângă substanța utilă Cu, și un conținut de sulfuri de fier, zinc, plumb și steril.[24]

Solurile din zona Banatului și inclusiv cele din zona Moldova Nouă, s-au remarcat prin prezența conținutului mare în metale grele ca:Co între 15-25 ppm, Cu între 10-40 ppm, Mn între 400-800 ppm, Zn între 50-70 ppm, Fe între 20 000 – 30 000 ppm, Ni între 30-50 ppm și Cr între 80-120 ppm.[35]

Tehnologia utilizată la Moldova Nouă pentru obținerea concentratului de cupru se baza pe procedee de flotatie.

În sterilul rămas după extragerea substanței utile, puteau fi regăsite, însă, anumite cantități de metale grele.

În anul 2006, în sterilului de la Moldova Nouă au fost identificate metale grele ca As, Zn, Cr, Ni, Pb, Mo, Cd, Hg și Cu.[139]

În tabelul 28 aceste metalele au fost aranjate în ordinea descrescătoare a cantităților în care au fost identificate.

Tabelul 28. Caracteristicile sterilului de la *SC MOLDOMIN SA MOLDOVA NOUĂ*, în 2006[139]

Nr.crt	Indicatorul	Valoare experimentală [mg/Kg steril]
1.	Ni	0,09
2	As	0,02
3	Cr total	0,1
4	Cu	SLD
5	Hg	SLD
6	Mo	SLD
7	Cd	SLD
8	Pb	SLD
9	Zn	SLD

Acest steril a fost depozitat și se găsește, actualmente, în batalul aflat la aproximativ 100 m de malul fluviului Dunărea.[139]

Rezultatele analizelor de laborator efectuate în anul 2011 au pus în evidență existența mai multor metale grele în sedimentele fluviului Dunărea din dreptul iazurilor de decantare și al batalului de steril, dar și în sedimentele localizate la 8 km și la 49 de km de sursă de poluare, așa cum rezultă din tabelul 27

Aceste valori au fost comparate cu standardele de calitate chimică pentru sedimente (redate în tabelul 29) conform Ord.MAPPM nr.161/2006 [52] și reprezentate grafic în fig.75-83. Limita admisibilă este reprezentată printr-o linie orizontală.

Tabelul 29. Standarde de calitate chimică pt.sedimente [52]

Nr.crt	Metale grele	unitatea de măsură	standard de calitate pt.sedimente
1.	Plumb	mg/kg	85
2.	Arsen	mg/kg	29
3.	Mercur	mg/kg	0,3
4.	Zinc	mg/kg	150
5.	Cupru	mg/kg	40
6.	Cadmiu	mg/kg	0,8
7.	Crom total	mg/kg	100
8.	Nichel	mg/kg	35

În figurile 75-83 sunt reprezentate, sugestiv, variațiile concentrațiilor de metale grele în funcție de adâncimea de prelevare a probelor și de distanța față de sursa de poluare.

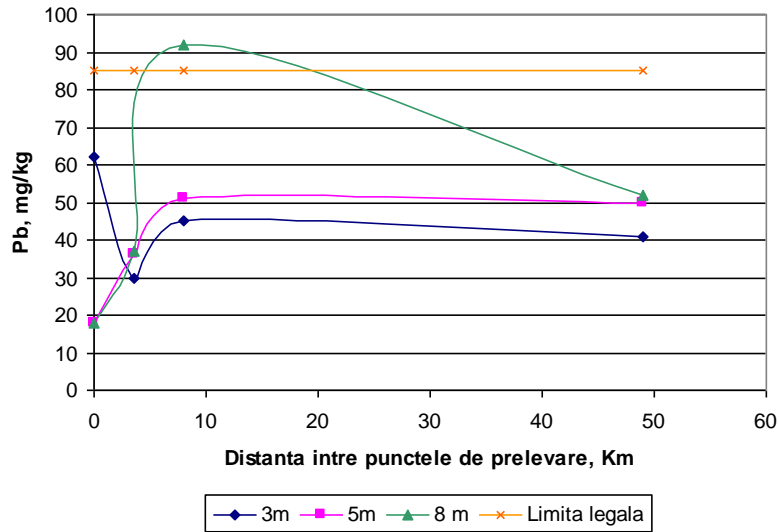


Fig.75. Variația concentrației de Pb din sedimente funcție de distanța și adâncimea de prelevare

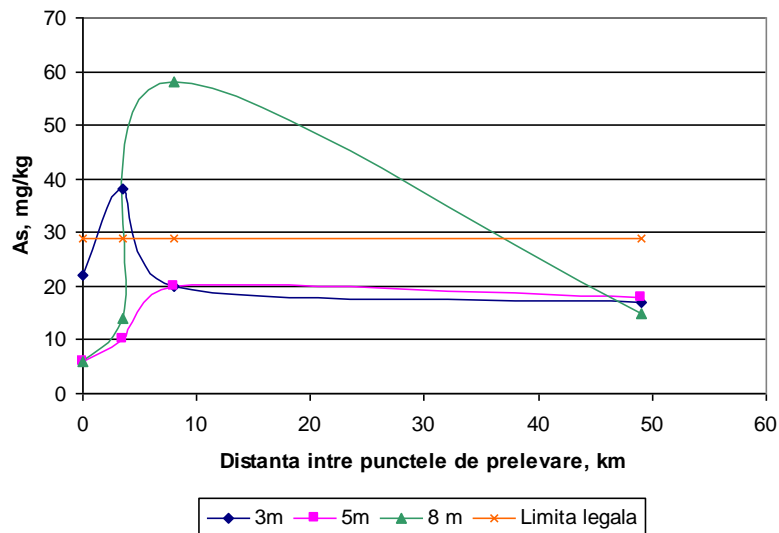


Fig.76. Variația concentrației de As din sedimente funcție de distanța și adâncimea de prelevare

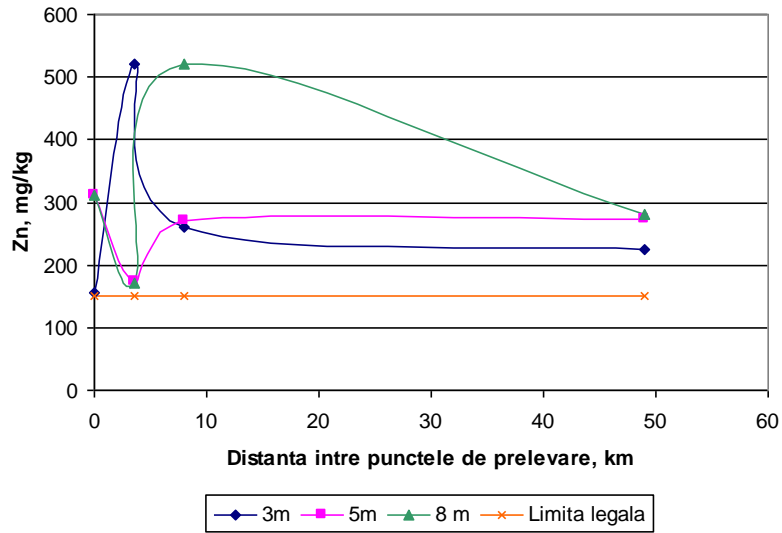


Fig.77. Variația concentrației de Zn din sedimente, funcție de distanța și adâncimea de prelevare

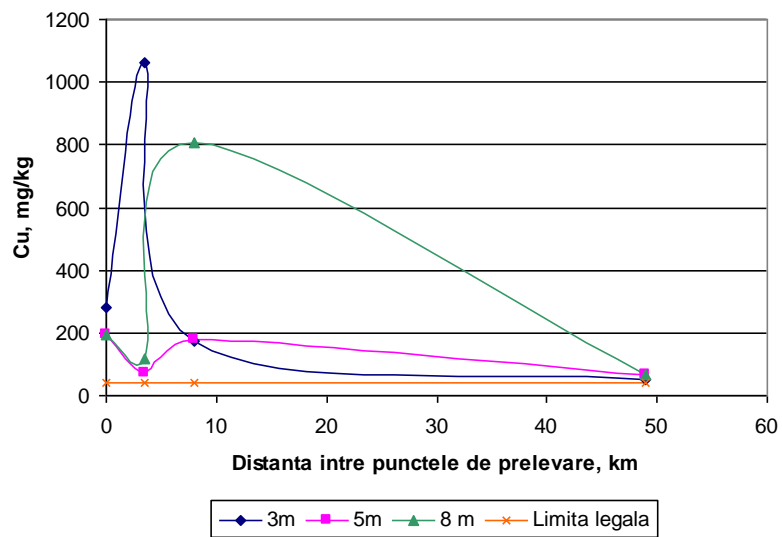


Fig.78. Variația concentrației de Cu din sedimente funcție de distanța și adâncimea de prelevare

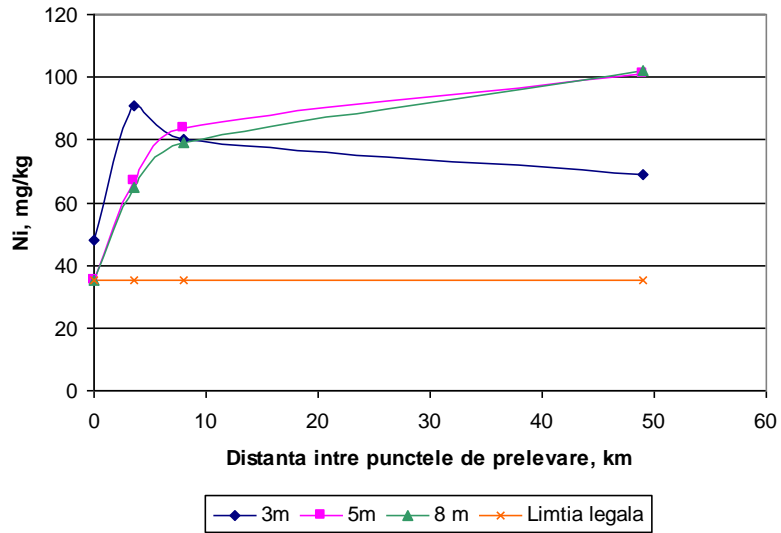


Fig.79. Variația concentrației de Ni din sedimente funcție de distanța și adâncimea de prelevare

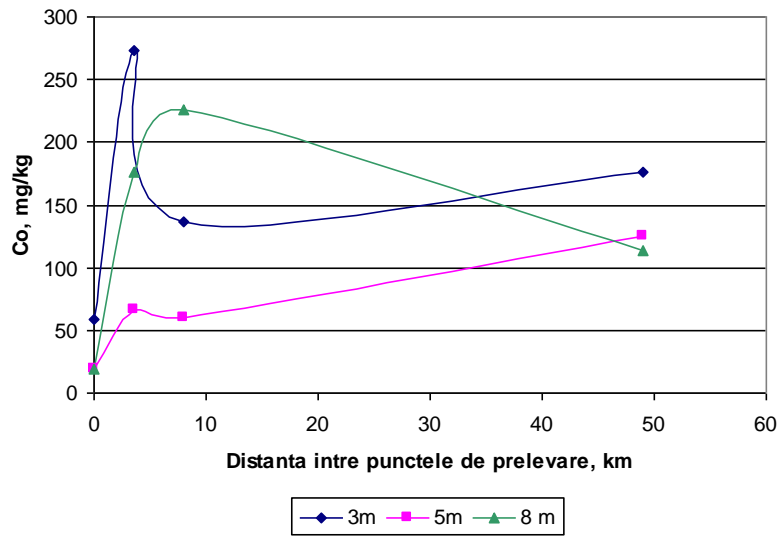


Fig.80. Variația concentrației de Co din sedimente funcție de distanța și adâncimea de prelevare



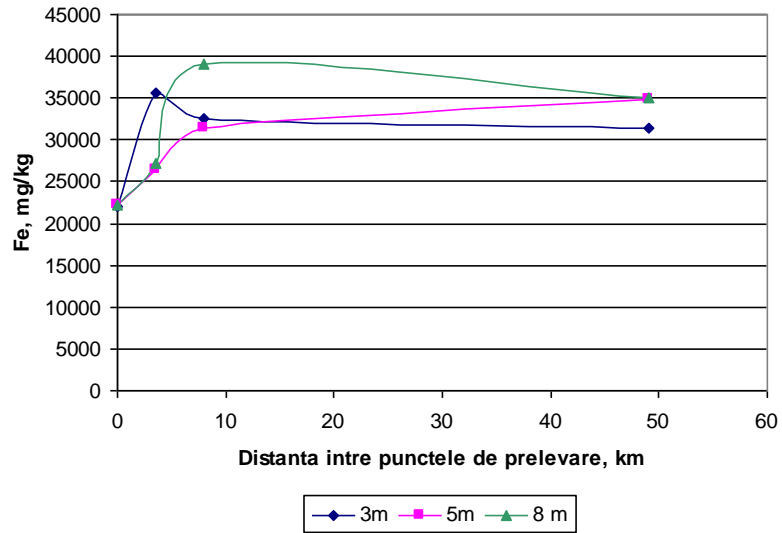


Fig.81. Variația concentrației de Fe din sedimente funcție de distanța și adâncimea de prelevare

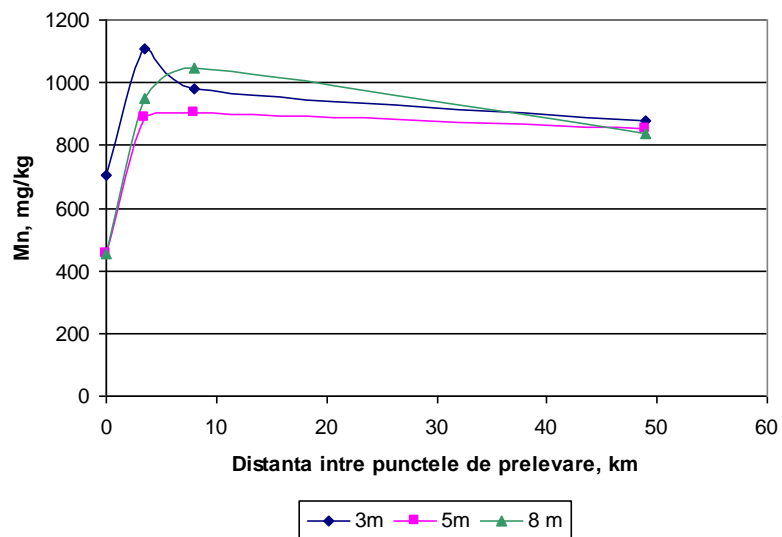


Fig.82. Variația concentrației de Mn din sedimente funcție de distanța și adâncimea de prelevare

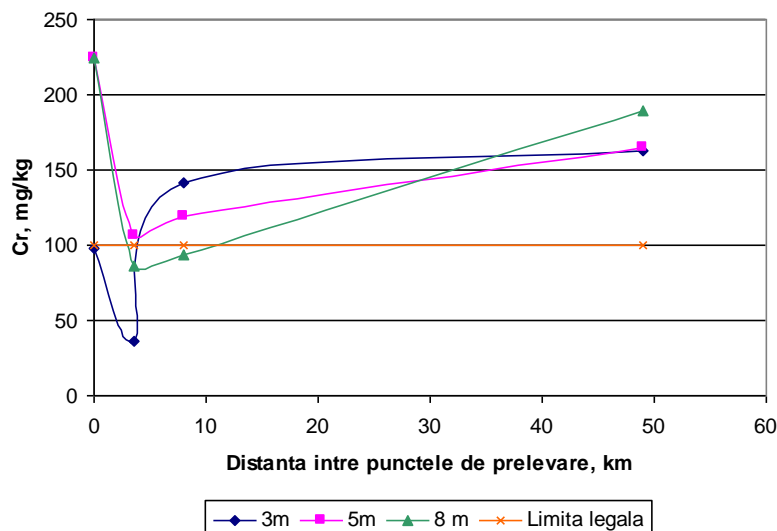


Fig.83. Variația concentrației de Cr din sedimente funcție de distanța și adâncimea de prelevare

Din analiza reprezentărilor grafice se poate observa că în aval de exploatarea minieră, la mai puțin de 10 km, în dreptul localității Coronini, se înregistrează cele mai mari valori ale concentrațiilor de Pb, As, Zn și Cu, atât la 3 m cât și la 8 m adâncime.

Faptul că aceste concentrații scad pe parcursul a 50 de km, ajungând să fie sub limita admisibilă, în dreptul localității Svinița, denotă că și în prezent, după închiderea exploatării miniere, iazurile de decantare și halda de steril continuă să constituie o sursă generatoare de metale grele.

Analizând graficele din fig.75-83 se observă o evoluție surprinzătoare a concentrațiilor de Ni, Fe, Mn, Cr și Co, care pe parcursul celor 50 km aval de sursă de poluare, nu prezintă tendință de scădere, ci se mențin constante, având chiar o ușoară tendință de creștere, cum este în cazul Cr.

Prin urmare, se poate susține faptul că după 4 ani de la încetarea activității miniere, concentrațiile de Pb și As au scăzut considerabil: Pb de la 234,16 mg/kg în 2007 la 92 mg/kg în 2011; As de la 426,6 mg/kg la 58 mg/kg; Hg de la 0,16 mg/kg la 0;

În schimb concentrațiile de Zn, Cu, Cr și Cd se mențin la valori ridicate, care ating maximum chiar în aval de iazul de decantare, la o adâncime de 3m a fluviului Dunărea.

Prin analiza reprezentărilor grafice ale concentrațiilor de Zn din fig.77, Cu din fig.78, Ni din fig.79 și Cr din fig.83 se poate observa că acestea depășesc limitele admisibile date de standardele de calitate chimică pentru sedimente (Zn - 150 mg/kg; Cu - 40 mg/kg, Ni - 35 mg/kg, Cr - 100 mg/kg) [52].

În legislația românească nu sunt prevăzute limite pentru concentrațiile de Fe, Mn și Co în sedimente.

Dacă pentru Zn, Ni și Cr se constată depășiri de 2-3 ori ale limitei admisibile, concentrațiile de Cu ajung să depășească de 20 de ori limita admisibilă, chiar în aval de iazurile de decantare.

Concentrația de Cu în sedimente scade considerabil pe măsură ce distanța față de sursă crește, ajungând în dreptul loc.Svinița la o depășire de 2 ori a limitei standard admisibile.

#### **2.3.4.5. Concluzii**

În urma analizării sedimentelor dunărene recoltate în august 2011 din 4 locații diferite (una în amonte și trei în aval de exploatarea miniera de la Moldova Nouă) au fost identificate metale grele ca Pb, As, Hg, Zn, Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Cr, Cd.

Prin compararea valorilor concentrațiilor de metale grele identificate în probele analizate în 2011, cu valorile concentrațiilor metalelor identificate în 2007, imediat după sistarea activităților miniere, s-a observat o scădere considerabilă a concentrațiilor de Pb, As și Hg .

Acest fapt a mai fost constatat și de alte cercetări anterioare [140]

În schimb, concentrațiile de Zn, Cu, Ni, Cr și Cd se mențin în continuare la valori ridicate, ceea ce denotă că, chiar și după închiderea activităților miniere de extracție și prelucrare a zăcămintelor, iazurile de decantare și haldele de steril conțin să constituie o sursă generatoare de metale grele în apa de suprafață [43;141;124]

Chiar și în prezent concentrațiile de Zn, Cu, Ni și Cr, identificate în sectorul românesc Moldova Veche- Svinița, depășesc limitele admisibile date de standardele românești de calitate chimică pentru sedimente.

### **2.3.5 Cazul 5. Studiul variației multianuale a concentrațiilor de metale grele în sedimentele fluviului Dunărea de pe sectorul românesc Baziaș – Gruia (reprezentări grafice; determinarea influenței profilului albiei Dunării asupra fenomenelor de sedimentare și acumulare a metalelor grele) .**

#### **2.3.5.1 Introducere**

Analiza sedimentelor unui curs de apă de suprafață oferă informații importante asupra gradului de poluarea a apei respective.

Metalele grele, considerate contaminanți conservativi ai apei, se acumulează în patul albiei prin sedimentare, însă prin fenomene de resuspensie pot fi readuse în corpul de apă de suprafață, contribuind astfel la ridicarea nivelului de poluare al acesteia.

De aceea este importantă cunoașterea nivelului concentrațiilor de metale grele din sedimentele cursului de apă, dar și tendința de variație a acestora.

În studiul de față au fost vizate următoarele obiective :

- Studiarea variației în timp a nivelului concentrațiilor de metale grele în sedimentele fluviului Dunărea, pe sectorul Baziaș- Gruia

- Crearea unei baze de date privind concentrațiile metalelor grele din sedimentele Dunării, pe sectorul studiat, la nivelul anilor 1996 și 2007
- Reprezentarea grafică a valorilor concentrațiilor de metale grele din bază de date creată
- Studiarea influenței profilului albiei Dunării asupra conținutului de metale grele din sedimente
- Evaluarea gradului de poluare al fluviului Dunărea prin compararea valorilor concentrațiilor de metale grele din sedimente identificate în 1996 și 2007 cu cele din 2011

### 2.3.5.2. Descrierea lucrărilor efectuate

Sectorul fluvial abordat pentru studiul de față a fost cuprins între localitățile Baziaș, Coronini, Svinița, Orșova, baraj Porțile de Fier I, Drobeta Turnu Severin, Șimian, Porțile de Fier II, Gruia, așa cum sunt redată în fig.84.

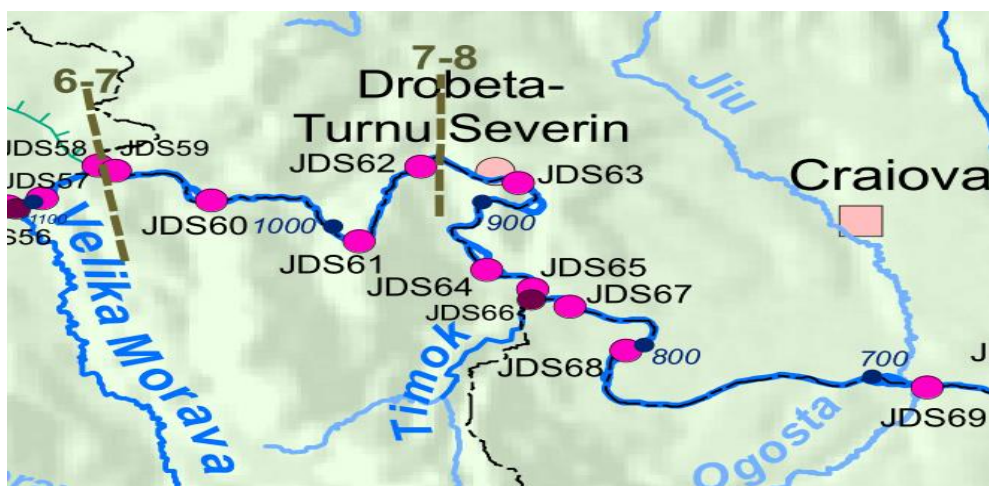


Fig.84. Puncte de referință pentru studiul sedimentelor din sectorul Baziaș Gruia [67]

Pentru crearea bazei de date, privind concentrațiile de metale grele din sedimentele dunărene, s-au folosit datele din literatura de specialitate.

Astfel, pentru anul 1996 s-a apelat la rezultatele analizelor efectuate de ICIM București la solicitarea SC Hidroelectrica SA, în vederea evaluării impactului asupra mediului produs de activitatea celor două hidrocentrale de la Porțile de Fier.

Pentru anul 2007 s-au folosit rezultatele acțiunii internaționale de monitorizare a fluviului Dunărea, prin intermediul programului internațional „Joint Danube Survey 2 ” ( JDS 2)

### 2.3.5.3. Date experimentale

În tabelul 30 sunt redată comparativ valorile concentrațiilor de metale grele din sedimente, identificate în 1996 și 2007 .

Tabelul.30. Valori comparative ale concentrațiilor de metale grele în sedimentele Dunărene[11;67]

<b>Km fluvial /Localitate 1996</b>	<b>conc. As în sediment</b>	<b>conc Cd în sediment</b>	<b>conc. Cr în sediment</b>	<b>conc. Cu în sediment</b>	<b>conc. Pb în sediment</b>	<b>conc. Ni în sediment</b>	<b>conc. Zn în sediment</b>
Baziaș 1071	16	3,04	178	70	22,4	12,5	184
Svinița 999	4,7	6,18	135	157	81	47	449
Orșova 954	166	14,5	175	192	243	155,3	538
Simian 926	58	6,53	114	47	61	97,6	133
Porțile de Fier II	22	4,29	159	74	54	32	270
Gruia	10	2,27	83	61	18	42,7	75
<b>Km fluvial /Localitate 2007</b>	<b>conc. As în sediment</b>	<b>conc Cd în sediment</b>	<b>conc. Cr în sediment</b>	<b>conc. Cu în sediment</b>	<b>conc. Pb în sediment</b>	<b>conc. Ni în sediment</b>	<b>conc. Zn în sediment</b>
Baziaș 1071	227,44	1,76	133,5	72,03	717,71	146,5	344,43
Koronini 1040	426,6	1,53	82,65	310,88	234,16	85,19	288,42
Svinița 999	106,61	2,44	189,92	129,98	870,43	158,54	472,44
Orșova 954	66,61	1,9	127,16	97,78	885,82	127,68	385,23
Simian 926	65,91	1,48	222,49	156,77	1435,64	210,46	315,3
Porțile de Fier II	141,24	1,92	80,3	111,04	1382,63	125	310,35
Gruia	116,86	1,28	67,09	91,62	913,24	96,63	211,58

Valorile concentrațiilor de metale grele din sedimentele fluviului Dunărea, corespunzătoare anului 1996, au fost preluate din Bilanțul de mediu întocmit în anul 1996 de către ICIM București, la solicitarea SC Hidroelectrică SA, în vederea obținerii Autorizației de Mediu pentru funcționarea hidrocentralei de la Porțile de Fier.

Valorile concentrațiilor de metale grele aferente anului 2007 au fost preluate din Raportul final al JDS 2, întocmit de ICPDR în 2008, în cadrul Programului complex de monitorizare a fluviului Dunărea.

### 2.3.5.4. Prelucrarea datelor experimentale

În fig.85 este reprezentată grafic variația multianuală a concentrației Zincului în sedimente, la nivelul anilor 1996, 2007 și 2011, folosind datele din tabelul 27, coroborate cu cele din tabelul 30.

În mod asemănător s-a procedat și în vederea reprezentării grafice a concentrației de Cu din fig.86 și Ni din fig.87.

S-au ales ca reprezentative aceste metale în urma concluziilor desprinse din capitolul anterior 4.4 Cazul 4, potrivit cărora Zn, Ni și Cu sunt metalele grele a căror concentrație în sedimente, de-a lungul anilor, au avut valori ridicate și care, chiar și în prezent, depășesc limitele impuse prin Standardele de calitate chimică pentru sedimente.

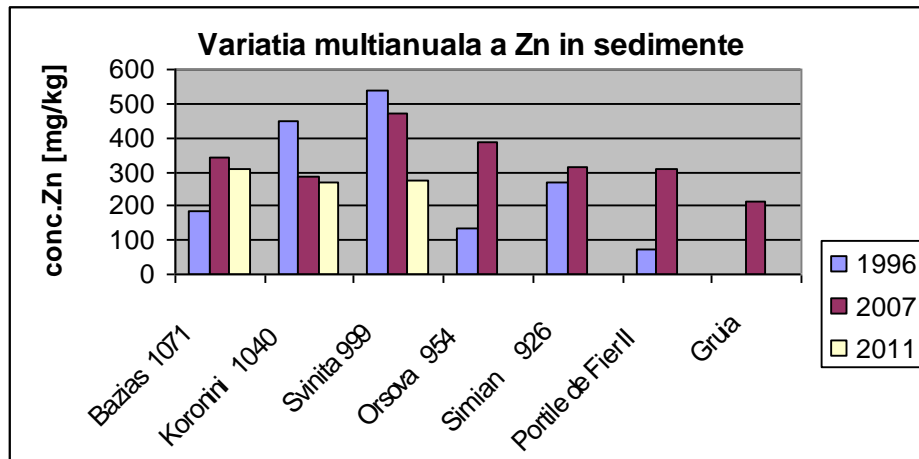


Fig.85. Variația multianuală a concentrației Zincului în sedimente

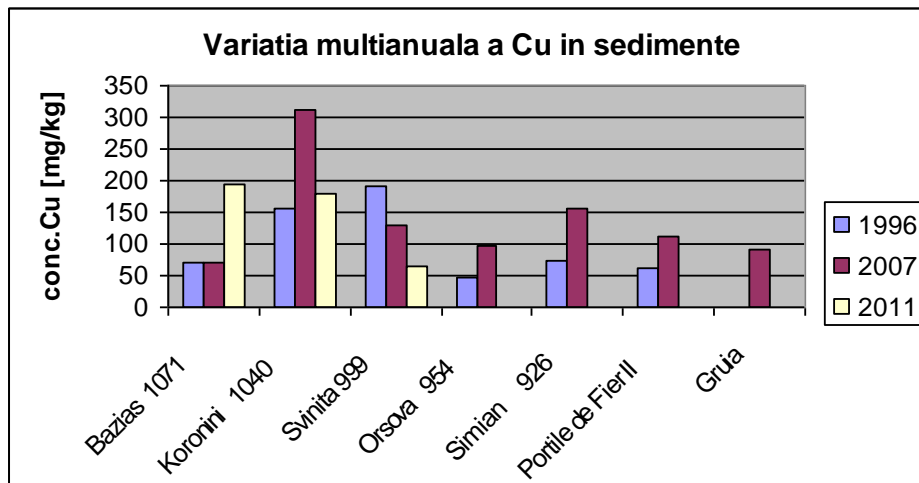


Fig.86 Variația multianuală a concentrației Cuprului în sedimente

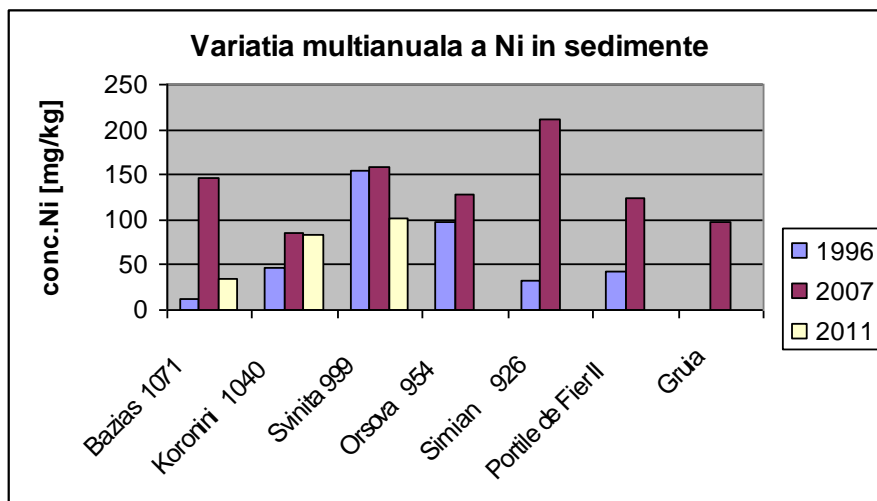


Fig.87. Variația multianuală a concentrației Nichelului în sedimente

Cantitatea de metale grele acumulată în sedimente variază foarte mult, depinzând atât de efectele poluatoare ale activităților economice derulate în zonă, cât și de cantitatea de material aluvionar depusă și/sau antrenată din albia fluviului Dunărea.

În tabelul 31 este redată cantitatea de material aluvionar depusă/antrenată din sedimentele albiei Dunării, determinată prin măsurători topobatimetrice între anii 1996 -2011. Pe baza profilelor transversale ale albiei Dunării a fost stabilită deformația sumară a acesteia.

Fenomenele de sedimentare a suspensiilor încărcate cu metale grele și implicit de acumulare a acestora în patul albiei, sunt influențate atât de viteza de curgere a apei, cât mai ales, de forma (profilul) albiei cursului de apă . [142]

Tabelul 31. Deformația sumară a albiei Dunării [79;143]

Sector fluvial Dunăre	de la km fluvial - până la km fluvial	Deformația sumară a albiei Dunării (inclusiv dragajele) între anii 1997-2006			Deformația sumară a albiei Dunării (inclusiv dragajele) între anii 2006-2010		
		m <sup>3</sup> .10 <sup>6</sup>	m <sup>3</sup> /m	m <sup>3</sup> /m/an	m <sup>3</sup> .10 <sup>6</sup>	m <sup>3</sup> /m	m <sup>3</sup> /m/an
Baziaș-Coronini	1071-1003,8	-2,81	-39	-4	12.15	171	43
Coronini - Orșova	1003,8-971,2	14,98	476	53	6.749	207	51
Orșova - baraj PFI	971,2-943,5	33,09	1176	131	17.441	630	158
PF I-Dr.Tr.Severin	943,5-932,67	0,56	54	6	0.49	47	12
Dr.Tr.Severin-Țigănași	932,67-896	0,22	6	0,7	0.67	18	5
Țigănași-baraj PF II	896-862	-0,39	-12	-1,3	-7.47	-224	-56

Valorile negative din tabelul 31 denotă existența fenomenelor de antrenare, în corpul de apă a materialului aluvionar depus în patul albiei Dunării și transportarea masei aluvionare în aval.

Valorile pozitive din tabel indică prezența fenomenelor de sedimentare a materiilor în suspensie și care se exprimă în metri cubi de material depus pe fiecare metru din sectorul respectiv, pe perioada de timp studiată. Se mai poate exprima și în metri cubi de material depus pe fiecare metru, într-un an.

Analizând valorile prezentate în tabelul 31 se poate constata o ușoară creștere a fenomenului de sedimentare în perioada anilor 2006-2010, comparativ cu perioada anterioară, 1997-2006, dar și o accentuare a proceselor de antrenare a aluviunilor de pe sectorul amonte baraj Porțile de Fier II.

O influență foarte mare în ceea ce privește dinamica proceselor de sedimentare/antrenare a aluviunilor o are și profilul albiei cursului de apă de suprafață.

În fig.88-94 sunt redate profilele albiei Dunării pe tronsonul studiat: Baziaș, Moldova Veche (amonte Coronini), Svinița, Orșova, Drobeta Turnu Severin, Jiğănași ( amonte baraj Porțile de Fier II) și Gruia ( aval baraj PF II).

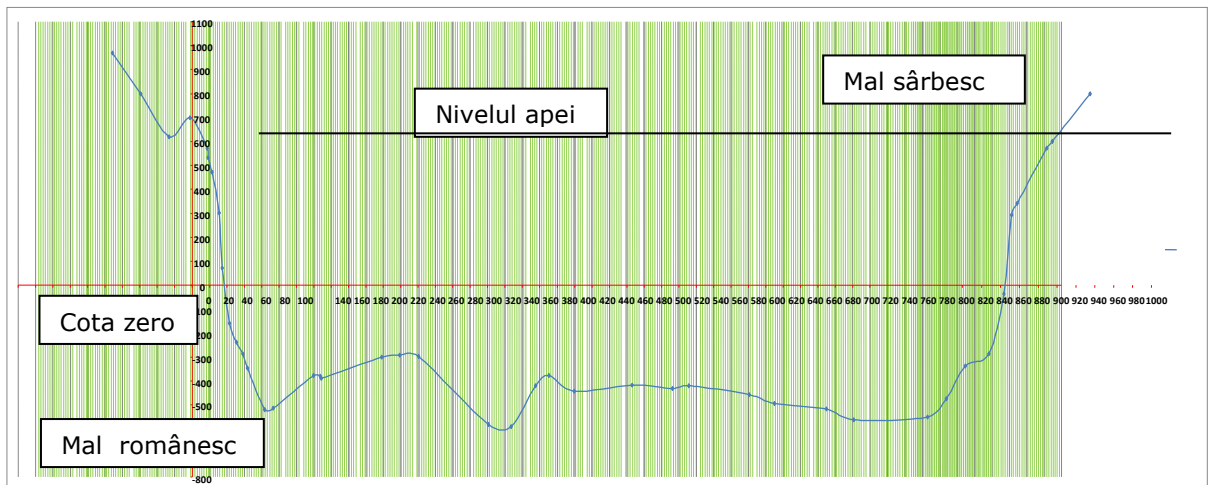


Fig.88. Profilul albiei Dunării la Baziaș, în anul 2009 [118]



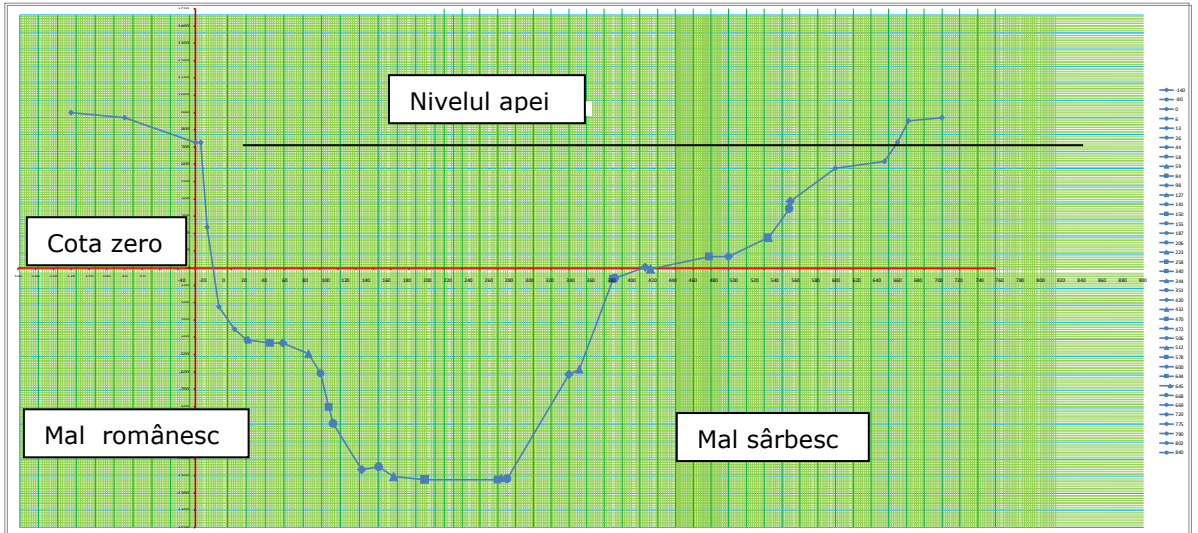


Fig.89. Profilul albiei Dunării la Moldova Veche, în anul 2009 [118]

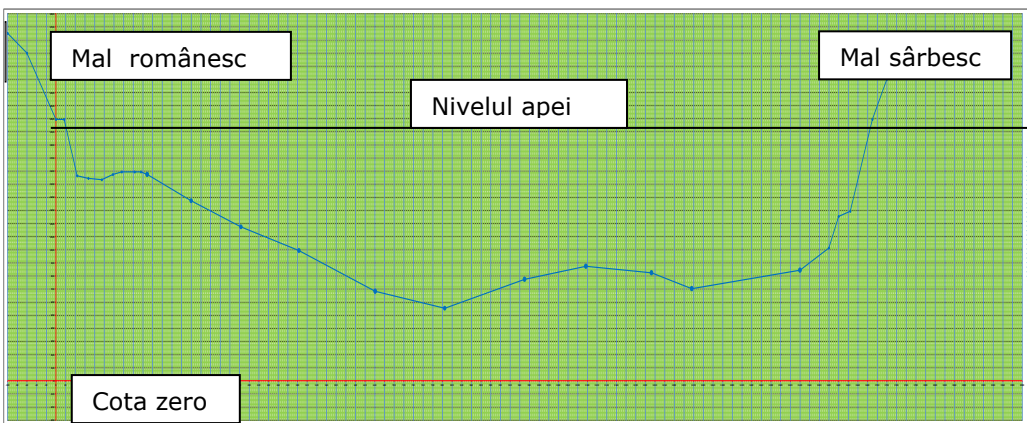


Fig. 90. Profilul albiei Dunării la Svinița, în anul 2009 [118]

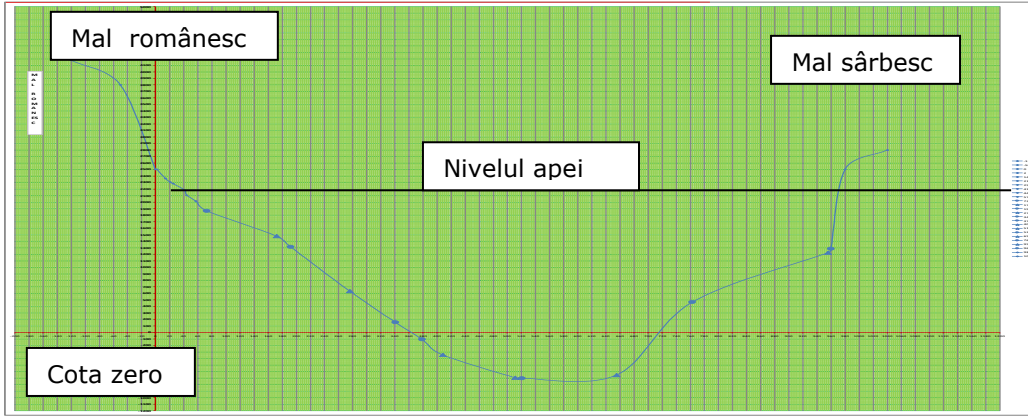


Fig. 91. Profilul albiei Dunării la Orșova în anul 2009 [118]

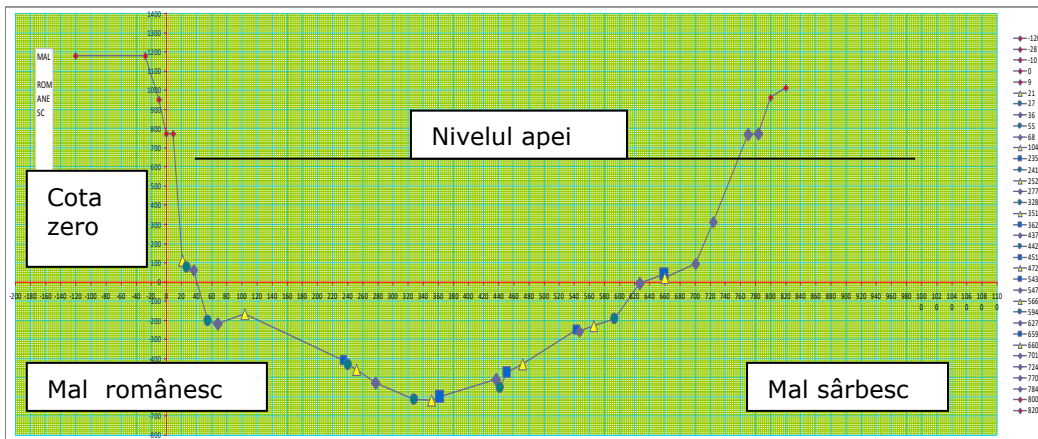


Fig.92 Profilul albiei Dunării la Drobeta Turnu Severin în anul 2009 [118]

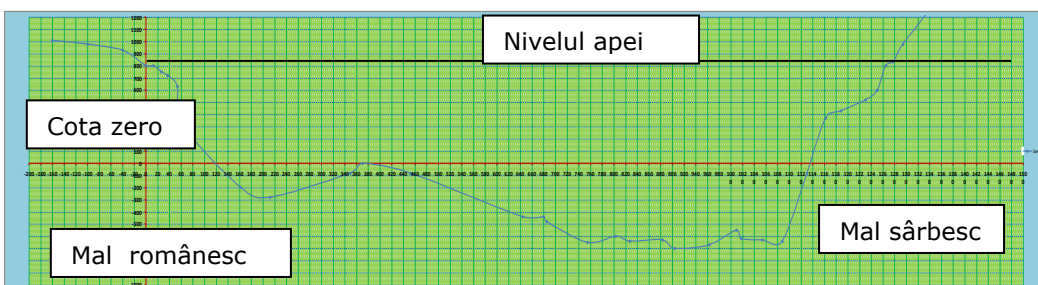


Fig. 93. Profilul albiei Dunării la Jigănași ( amonte baraj PF II ), în anul 2009 [118]

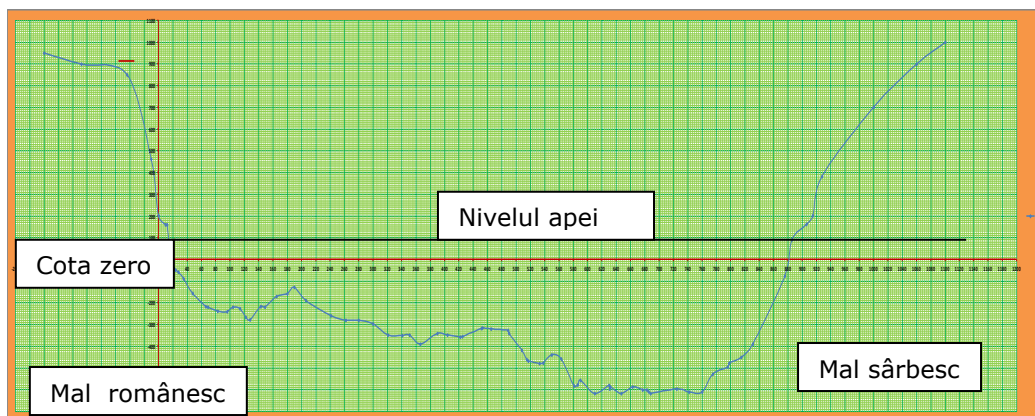


Fig.94. Profilul albiei Dunării la Gruia (aval baraj Porțile de Fier II) în anul 2009 [118]

Analizând variația în timp a volumelor de material aluvionar depus/antrenat precum și reprezentările grafice, corespunzătoare fiecărui sector în parte, se observa că acolo unde profilul albiei Dunării este abrupt, cum este cazul profilului Baziaș, Moldova Veche sau Gruia, fenomenele de antrenate a sedimentelor sunt mai frecvente.

Pe de altă parte, acolo unde profilul albiei Dunării este lent, fenomenele de sedimentare și implicit de acumulare a metalelor grele, sunt favorizate.

Acest lucru poate fi susținut și prin coroborarea cu datele experimentale prezentate în tabelul 30.

În aval de construcțiile hidrotehnice, de genul hidrocentralelor de la Porțile de Fier, se poate constata că volumul de sedimente este mai mic, iar concentrația de metale grele scade.

Acest lucru conduce la concluzia că lacurile de acumulare, aflate în amonte de construcțiile hidrotehnice, funcționează ca un compartiment de retenție a sedimentelor și implicit de retenție a metalelor grele din apă și, în general, al compușilor conservativi.

### 2.3.5.5 Concluzii

Prin intermediul datelor experimentale obținute în cadrul studiilor prezentate anterior, s-a creat o bază de date privind valorile concentrațiilor de metale grele identificate în sedimentele sectorului românesc al Dunării, Baziaș-Gruia, de-a lungul anilor 1996-2011.

Din reprezentările grafice ale valorilor din bază de date creată, se observă, în general, o tendință de scădere a concentrațiilor de metale grele din sedimente, justificată prin sistarea activităților industriale poluatoare, care se desfășurau în anii 1996 și 2007.

Cu toate acestea însă, și în prezent se înregistrează valori ridicate ale concentrațiilor unor metale grele. [142]

Fenomenul de acumulare a metalelor grele în sedimente este influențat atât de existența surselor de poluare de-a lungul cursului de apă, cât și de profilul albiei, dar și de construcțiile hidrotehnice ridicate pe cursul apei.

Se mai observă că acolo unde profilul malului cursului de apă este abrupt, fenomenele de sedimentare și implicit de acumulare a metalelor grele, nu sunt favorizate.

## **2.3.6. Cazul 6. Compararea rezultatelor experimentale obținute la analiza sedimentelor din apele Dunării prin două metode : fluorescența de raze X ( FRX ) și Spectrometria de absorbție atomică ( AAS )**

### **2.3.6.1. Introducere**

Obiectivele avute în vedere în acest studiu au fost:

- analizarea conținutului de metale grele (Pb, As, Hg, Zn, Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Cr, Cd ) din sedimentele fluviului Dunărea din zona Moldova Veche - Svinița, prin intermediul a două metode instrumentale diferite
- determinarea eficienței celor două metode de analiză, prin compararea abaterii absolute medii calculate pentru fiecare din șirurile de valori obținute prin cele două metode

### **2.3.6.2 Descrierea lucrărilor efectuate**

Operațiunile efectuate în vederea prelevării probelor, transportului și pregătirii acestora pentru analiza de laborator sunt identice cu cele descrise în capitolul 2.3.4.1.

Determinarea concentrațiilor de metale grele din probele de sediment recoltate, s-a realizat prin intermediul a două metode de analiză:

- fluorescența de raze X (FRX), cu aparatul tip Niton XL3t GoldD+
- spectrometria de absorbție atomică în flacără (AAS) cu spectrometrul tip Perkin Elmer AAnalyst 700

În vederea analizării conținutului de metale grele prin spectrometria de absorbție atomică, s-a cântărit câte 1 g din toate cele 14 probe de sediment și au fost mineralizate la rece cu soluție HCl.

### **2.3.6.3. Rezultate experimentale obținute**

Prin metoda fluorescenței de raze X au fost analizate metalele Pb, As, Hg, Zn, Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Cr, Cd, ale căror valori se regăsesc în capitolele anterioare, în tabelul 27.

Prin metoda spectrometriei de absorbție atomică în flacără au fost analizate metalele grele ca Pb, Zn, Cu, Ni, Cr, Cd . Valorile concentrațiilor acestor metale în probele de sediment sunt prezentate în tabelul 32.

Tabelul 32. Metalele grele analizate cu metoda AAS

Localitatea	Proba sediment	Adanci me de recoltar e [m]	Pb [mg/kg]	*Zn [mg/kg]	*Cu [mg/kg]	*Ni [mg/kg]	*Cr [mg/kg]
Moldova Veche (amonte iaz decantare)	1	3	60,32	254,33	817,25	50,92	117,96
	2	10	36,03	252,80	1031,07	62,96	231,11
	3	16	27,06	178,07	519,87	58,57	192,86
Moldova Veche (aval iaz decantare)	4	1,5	31,69	152,20	78,40	60,68	132,68
	5	2,5	36,82	542,05	2224,16	43,80	24,16
	6	5	38,30	162,28	64,67	61,63	219,57
	7	8	51,20	248,83	137,72	75,93	263,72
Coronini	8	3	44,03	224,12	158,56	67,14	171,48
	9	5	39,18	186,73	164,53	46,10	40,59
	10	8	50,05	437,46	906,67	57,63	153,80
Svinița	11	2	41,79	158,92	31,78	85,62	31,78
	12	3	62,69	239,81	49,07	91,20	234,72
	13	6	62,98	280,15	52,99	93,06	249,98
	14	8	42,02	222,87	51,25	89,59	164,99

Valorile concentrațiilor de metale grele identificate prin AAS ( tabelul 30 ) au fost comparate cu limitele prevăzute de standardele chimice pentru sedimente (tabelul 26).

Valorile trecute în tabel cu **asterisc \*** reprezintă depășiri ale acestor limite prevăzute în Ordinul nr.161/2006 pentru aprobarea Normativului privind clasificarea calității apelor de suprafață în vederea stabilirii stării ecologice a corpurilor de apă .

#### 2.3.6.4. Prelucrarea datelor experimentale

În capitolul anterior, în tabelul 27, se află prezentate concentrațiile de metale grele identificate în sedimente prin intermediul metodei fluorescenței de raze X (FRX).

Valorile din cele două tabele au fost comparate.

Pentru a putea stabili care este valoarea mărimii măsurate, cea mai apropiată de valoarea adevărată, a fost calculată valoarea medie și abaterea absolută pentru fiecare pereche de valori aferentă fiecărui punct de prelevare. ( ec.47, 48, 49)

$$V_m = (x_1 + x_2 + \dots + x_n) / n \quad (\text{ec. 47}) \quad [120]$$

În care :

$V_m$  = valoarea medie a șirului de concentrații măsurate printr-una din metode

$n$  = numărul măsurătorilor dintr-un șir

$x_n$  = valorile concentrațiilor măsurate

$$A = |x_1 - V_m| \quad (\text{ec.48})$$

În care

A = abaterea absolută a valorilor observate față de valoarea lor medie

$x_n$  = valorile concentrațiilor măsurate

$V_m$  = valoarea medie a șirului de concentrații măsurate

$$A_m = (\sum |x_i - V_m|) / n \quad (\text{ec.49})$$

În care

$A_m$  = Abaterea absolută medie

$x_n$  = valorile concentrațiilor măsurate

$V_m$  = valoarea medie a șirului de concentrații măsurate

n = numărul măsurătorilor dintr-un șir

Abaterea absolută medie reprezintă media aritmetică a abaterilor absolute ale valorilor observate ale variabilei față de media lor aritmetică.

În tabelul 33 au fost calculate și redată valorile medii ale concentrațiilor fiecărui metal în parte, identificat prin metoda FRX și abaterea absolută a fiecărei valori măsurate față de valoarea ei medie.

Identic s-a procedat și cu valorile concentrațiilor identificate prin AAS și redată în tabelul 34.

Pentru fiecare metal în parte a fost calculată media abaterilor absolute din tabelul 33 și respectiv 34, iar rezultatele finale au fost prezentate comparativ în tabelul 35

Tabelul 33. Valoarea medie și abaterea absoluta a valorilor concentrațiilor metalelor analizate prin metoda FRX

Proba	Val med Pb (mg/kg)	A Pb (mg/kg)	Val med Zn (mg/kg)	A Zn (mg/kg)	Val med Cu (mg/kg)	A Cu (mg/kg)	Val med Ni (mg/kg)	A Ni (mg/kg)	Val med Cr (mg/kg)	A Cr (mg/kg)
1	42,9	19,1	263,3	107	240,7	38,3	77,5	29,5	131,6	33,6
2	42,9	24,9	263,3	47,7	240,7	45,7	77,5	42,5	131,6	92,3
3	42,9	12,9	263,3	51,3	240,7	93,7	77,5	1,5	131,6	20,6
4	42,9	20,9	263,3	121	240,7	150,7	77,5	11,5	131,6	47,6
5	42,9	12,9	263,3	258	240,7	823,2	77,5	13,5	131,6	95,6
6	42,9	6,9	263,3	90,3	240,7	171,7	77,5	10,5	131,6	25,6
7	42,9	5,9	263,3	92,3	240,7	122,7	77,5	12,5	131,6	45,6
8	42,9	2,1	263,3	2,3	240,7	65,7	77,5	2,5	131,6	10,6
9	42,9	8,1	263,3	6,7	240,7	60,7	77,5	6,5	131,6	12,6
10	42,9	49,1	263,3	256	240,7	567,2	77,5	2,5	131,6	37,6
11	42,9	7,9	263,3	93,3	240,7	175,7	77,5	41,5	131,6	95,3
12	42,9	1,9	263,3	38,3	240,7	188,7	77,5	8,5	131,6	31,3
13	42,9	7,1	263,3	9,7	240,7	176,7	77,5	23,5	131,6	33,3
14	42,9	9,1	263,3	17,7	240,7	176,7	77,5	24,5	131,6	57,3

Tabelul 34. Valoarea medie și abaterea absolută a valorilor concentrațiilor metalelor analizate cu AAS

Proba	V <sub>m</sub> Pb (mg/kg)	A Pb (mg/kg)	V <sub>m</sub> Zn (mg/kg)	A Zn (mg/kg)	V <sub>m</sub> Cu (mg/kg)	A Cu (mg/kg)	V <sub>m</sub> Ni (mg/kg)	A Ni (mg/kg)	V <sub>m</sub> Cr (mg/kg)	A Cr (mg/kg)
1	44,5	15,8	253	1,42	449	368	67,4	16,5	159,2	41,2
2	44,5	41,4	253	0,1	449	581	67,4	4,52	159,2	71,8
3	44,5	17,4	253	74,8	449	70,7	67,4	8,91	159,2	33,6
4	44,5	12,8	253	100,7	449	370	67,4	6,8	159,2	26,5
5	44,5	7,68	253	289,1	449	1775	67,4	23,6	159,2	135
6	44,5	6,2	253	90,6	449	384	67,4	5,85	159,2	60,33
7	44,5	6,7	253	4,07	449	311	67,4	8,45	159,2	104,4
8	44,5	0,47	253	28,78	449	290	67,4	0,34	159,2	12,24
9	44,5	5,32	253	66,17	449	384	67,4	21,3	159,2	118,6
10	44,5	5,55	253	184,5	449	457	67,4	9,85	159,2	5,44
11	44,5	2,71	253	93,98	449	417	67,4	18,1	159,2	127,4
12	44,5	18,1	253	13,09	449	400	67,4	23,7	159,2	75,48
13	44,5	18,4	253	27,25	449	396	67,4	25,5	159,2	90,74
14	44,5	2,48	253	30,03	449	397	67,4	22,1	159,2	5,75

Tabelul 35. Compararea valorilor obținute pentru Abaterea absolută medie a celor două metode

Metoda de analiză	Abaterea absolută medie a valorilor concentrațiilor metalelor (mg/kg)				
	Plumb	Zinc	Cupru	Nichel	Crom
<b>FRX</b>	13,48	85,25	204,11	16,5	45,68
<b>AAS</b>	11,52	71,76	471,90	13,99	64,92

Prin analizarea rezultatelor din tabelul 35 se observă valori apropiate ale abaterilor absolute medii pentru cele două metode.

Excepție face Cuprul, unde valoarea abaterii absolute obținută prin AAS este dublă față de cea obținută prin FRX.

Explicația poate fi dată, ținând cont de posibilele interferențe spectrale care pot să apară în cazul analizei probelor cu Spectrometrul de absorbție atomică (AAS).

În cazul Cuprului, este posibil ca liniile spectrale ale acestui element să se fi suprapus peste benzile sau liniile spectrale ale altor elemente din proba de analizat, fapt care a condus la obținerea unui rezultat eronat.

Problemele legate de apariția interferențelor spectrale sunt frecvente, însă pot fi rezolvate prin utilizarea unui monocromator performant în cadrul spectrofotometrului de absorbție atomică. [ 110]

### **2.3.6.5 Concluzii**

Prin compararea abaterilor absolute medii ale valorilor experimentale obținute prin metoda Fluorescenței de raze X ( FRX ) și Spectrometria de absorbție atomică ( AAS ) se observă că metoda AAS a generat abateri mai mici decât FRX, dar totuși apropiate ca ordin de mărime de FRX.

Excepție face Cu, unde abaterea prin AAS este dublă față de cea obținută prin FRX.

Explicația poate fi dată, ținând cont de posibilele interferențe spectrale care pot să apară în cazul analizei probelor cu Spectrometrul de absorbție atomică (AAS).

Spectrometria de absorbție atomică, în comparație cu Fluorescența de raze X, este o metodă care necesită un timp mai îndelungat pentru realizarea analizei probelor, iar în plus, mai necesită și etalonari inițiale sau chiar repetate ale aparatului.

Pe de altă parte, costurile de întreținere dar și de achiziție ale spectrofotometrului sunt mult mai mari decât cele ale aparatului FRX.

Având în vedere ușurința în manevrare, rapiditatea efectuării analizelor, posibilitatea utilizării cantităților mici de probă, dar și faptul că rezultatele obținute sunt asemănătoare cu AAS, metoda FRX este preferată în prezent la determinarea conținutului de metale grele dintr-o probă de analizat.

Ceea ce face determinantă alegerea dintre o metodă sau alta, rămâne Precizia metodei, care se referă la corectitudinea rezultatului obținut printr-o metodă analitică. [112]

### **2.3.7. Cazul 7. Modele matematice statistice pentru caracterizarea variației concentrațiilor de fier din apă, funcție de o serie de parametri fizico-chimici ai fluviului Dunărea ( debit, temperatură, pH, materii în suspensie, duritate, turbiditate, conductivitate electrică)**

#### **2.3.7.1. Introducere**

Fierul este un element esențial pentru organismele umane și acvatice.

Fierul din apele de suprafață, prezent în concentrații de până la ordinul ppm (mg/l) este considerat un nutrient, însă peste această limită conduce la accentuarea fenomenului de eutrofizare, prin creșterea și dezvoltarea masei algale, cu repercursiuni asupra folosirii apei pentru potabilizare.

În apa potabilă nivelul acceptat al fierului este de 0,2 mg/l. [53]



Peste această limită, fierul conferă apei un gust metalic și o culoare roșiatică, iar în doze mari poate deveni chiar otrăvitor, prin dezvoltarea unor ferobacterii. [109;144]

Ținând cont de faptul că fluviul Dunărea, al doilea ca mărime și importanță din Europa, este folosit pe anumite porțiuni, ca sursă de alimentare cu apă pentru localitățile riverane, se impune cunoașterea tendinței de variație a concentrației fierului în apă, odată cu modificarea parametrilor fizico-chimici ai acesteia. [123]

În studiul de față s-au avut în vedere următoarele obiective:

- cunoașterea stadiului actual al nivelului concentrațiilor de fier din apele Dunării de pe sectorul fluvial cuprins între localitățile Baziaș – Orșova – Drobeta Turnu Severin – Gruia – Pristol, pe o lungime de 222 km fluviali
- crearea unei baze de date privind concentrațiile de fier dizolvat din apă și a parametrilor: debit, temperatura apei, pH, materii în suspensie, duritatea apei, analizate de-a lungul anilor 2008-2011
- crearea unei baze de date privind concentrațiile de fier total din apă și a parametrilor pH, turbiditate, duritate și conductivitate electrică, prin monitorizarea zilnică a acestora, pe parcursul anului 2011.
- elaborarea unor modele matematice de predicție, care să redea dependența concentrației fierului de parametri fizico-chimici ai apelor Dunării, prin folosirea funcțiilor de corelație multiplă liniară și neliniară.
- reprezentarea grafică tridimensională a dependenței fierului din apă funcție de doi parametri.

### 2.3.7.2. Descrierea lucrărilor efectuate

Fierul, ca și celelalte metale grele prezente în apele naturale, se poate găsi sub formă ionică (sau dizolvată), ori sub formă de compuși organici și anorganici, care pot fi solubili, coloidal, sau suspensii.

Concentrația fierului total din apă este dată de suma dintre concentrația fierului dizolvat și concentrația fierului prezent sub formă de compuși sau combinații complexe.

Trecerea metalelor din formă ionică în forma combinațiilor complexe conduce la schimbarea radicală a toxicității metalelor, în sensul că formele chelate sunt mult mai puțin toxice decât ionii liberi. [137]

De aceea este foarte important să se cunoască atât concentrația totală a metalului din apă (formele metalice legate), cât și concentrația metalului dizolvat (formele metalice libere).

#### 2.3.7.2.1. Determinarea concentrației fierului dizolvat din apă, de-a lungul anilor 2008-2011

Informațiile necesare construirii bazei de date au fost obținute în urma monitorizării lunare, pe durata a 4 ani, a concentrațiilor de fier dizolvat din apă și a parametrilor fizico-chimici: temperatură apă [ $^{\circ}\text{C}$ ], temperatură aer [ $^{\circ}\text{C}$ ], pH [unit.pH], debit apă [ $\text{m}^3/\text{s}$ ], duritate totală [ $^{\circ}\text{Ge}$ ], materii în suspensie [ $\text{mg}/\text{l}$ ].

Locațiile alese pentru monitorizare au fost: Baziaș-km 1071, Gruia – km 851 (în aval de Hidrocentrala Porțile de Fier II) și Pristol – km 836,7.

Analiza probelor de apă s-a realizat în laboratoarele Sistemului de Gospodărire a Apelelor Mehedinți.

Determinarea în laborator a fierului dizolvat din apă se face prin filtrarea probelor recoltate, iar în urma analizei spectrofotometrice se identifică conținutul de metal din soluția limpede rezultată în urma filtrării, care reprezintă de fapt, concentrația fierului dizolvat.

#### **2.3.7.2.2. Determinarea concentrației fierului total din apă, zilnic în 2011**

Baza de date necesară a fost obținută în urma monitorizării zilnice pe perioada anului 2011 a concentrației de fier total din apă și a parametrilor: pH, turbiditate (NTU), duritate, conductivitate electrică.

Locația aleasă pentru monitorizare a fost Amonte Drobeta Turnu Severin – km 932, sector folosit pentru captarea apei în vederea potabilizării și alimentării cu apă a municipiului Drobeta Turnu Severin

Analiza probelor de apă s-a realizat în laboratoarele societății de administrare a rețelelor de alimentare cu apă a municipiului Drobeta Turnu Severin.

Determinarea în laborator a fierului total din apă se face prin analizarea materialului reținut pe hârtia de filtru. Acesta este mineralizat, prin aducerea în soluție cu un amestec de acizi, astfel încât să poată fi dizolvați toți compușii sub care se găsește fierul .

După mineralizare soluția este supusă analizei cu ajutorul spectrofotometrului de absorbție atomică.

Însumarea concentrației fierului dizolvat cu concentrația fierului identificat după mineralizare, conduce la obținerea concentrației fierului total din apă .

#### **2.3.7.3. Partea experimentală**

Pentru determinarea pH-ului s-a folosit un pH-metru portabil tip pH 340i, cu electrod și afișaj electronic al valorii, cu respectarea metodei de lucru indicată de SR ISO 10523/2009 [145], iar pentru conductivitatea electrică s-a folosit un conductometru tip INOLAB 720 și metoda de lucru prevăzută în SR EN 27888/1997 [146].

Turbiditatea, dată de prezența în apă a particulelor fin divizate în suspensie, s-a determinat cu ajutorul unui turbidimetru 2100N IS Turbidimeter, care folosește un flux luminos la trecerea prin soluția de analizat. Gradele de turbiditate au fost exprimate în mg SiO<sub>2</sub>/litru.

S-a respectat metoda de lucru prevăzută în SR ISO 7027/2001 [147]

Duritatea s-a determinat prin metoda volumetrică de titrare cu EDTA, conform metodei standardizate SR ISO 6059/2008 [108].

Valorile concentrațiilor de fier s-au determinat folosind metoda analitică de laborator numită Spectrofotometria de absorbție atomică în flacără, cu respectarea metodei standardizate cerută de SR ISO 6332/1996 [148].

##### **2.3.7.3.1. Determinarea fierului total**

Concentrația de Fe total din apă s-a determinat prin prelevarea a 50 ml probă, care a fost acidulată cu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de concentrație 97 %, până la pH=1, fiind ulterior supusă unor etape succesive de fierbere, în prezența peroxidisulfatului de potasiu și apoi de răcire, cu adăugare de soluție 1,10 fenantrolină.

Absorbanța complexului colorat în roșu s-a măsurat cu un spectrometru DR 2800, la lungimea de undă de 510 nanometri.

Datele experimentale obținute pentru concentrația fierului total și parametrii apei analizați în 2011, în punctul de prelevare Amonte Drobeta Turnu Severin, sunt redade în tabelul 36

Tabelul 36. Concentrația Fe total și parametrii apei în 2011 Drobeta Tr Severin [149]

Data	pH [unit.pH ]	NTU [mg SiO <sub>2</sub> /l ]	Durit. Totală [°Ge]	Conductivitate electrică [μS/cm]	Fier [ μg/l]
<b>Ianuarie</b>					
3.01.2011	8,03	37,5	9,74	430	1250
4.01.2011	8,03	41,8	10,64	432	1790
5.01.2011	8,01	40,3	10,3	431	1200
6.01.2011	7,98	40,3	10,07	433	1100
7.01.2011	8,06	39,6	11	433	1200
10.01.2011	7,94	28,5	12,79	443	810
11.01.2011	7,91	27,4	12,1	452	830
12.01.2011	7,91	25,3	12,34	451	800
13.01.2011	7,9	27	11,75	453	820
14.01.2011	7,99	25,9	11,98	463	840
17.01.2011	7,86	23,5	11,75	483	750
18.01.2011	7,94	24,1	9,63	495	850
19.01.2011	7,95	23,4	12,3	503	740
20.01.2011	7,96	19,1	12,5	505	667
21.01.2011	7,94	19,2	13	510	664
24.01.2011	7,94	28,6	12,7	501	640
25.01.2011	7,91	40,2	13,1	483	1230
26.01.2011	7,92	52,8	11,2	450	1470
28.01.2011	7,95	52,1	11	438	1250
31.01.2011	7,88	34,8	12,12	459	1140
valori medii	7,95	32,6	11,6	462,4	1002
<b>Februarie</b>					
1.02.2001	7,96	30,2	11,5	456	702
2.02.2001	7,98	21,3	11,4	464	750
3.02.2011	7,85	22,1	11,7	457	740
4.02.2011	7,93	17,4	11,6	474	561
7.02.2011	7,95	17,3	12,3	497	610
8.02.2011	7,91	9,17	13,01	506	410
9.02.2011	7,93	8,2	12,54	511	250
10.02.2011	7,93	7,41	12,8	508	260
11.02.2011	7,91	7,04	13	527	240
14.02.2011	7,92	8,05	12,12	540	260

- Continuare tabel 36 -

15.02.2011	7,9	6,7	13,2	549	210
16.02.2011	8,01	6,48	12,79	564	200
17.02.2011	8	5,2	13,4	560	178
18.02.2011	8,06	5,2	14,1	558	150
21.02.2011	8,14	7,05	12,6	553	240
22.02.2011	8,18	6,2	12,5	562	232
23.02.2011	8,15	6,5	14,1	554	182
24.02.2011	8,14	5,7	14,5	560	190
25.02.2011	8,14	5,35	13,91	560	140
28.02.2011	8,11	5,5	13,44	536	170
valori medii	8,01	10,4	12,83	524,8	334
<b>Martie</b>					
2.03.2011	8,16	5,5	12,1	537	170
3.03.2011	8,14	5,28	12,5	538	150
4.03.2011	8,18	4,74	13,68	535	130
7.03.2011	8,09	4,4	12,79	532	160
9.03.2011	8,05	5	13	540	140
10.03.2011	8,03	5,4	12,9	548	150
11.03.2011	8,07	4,2	12,9	549	124
14.03.2011	8,14	5,4	12,2	548	150
15.03.2011	8,14	5,77	11	546	133
16.03.2011	8,16	6,1	10,5	549	200
17.03.2011	8,13	6,8	13,2	546	190
21.03.2011	8,08	7,75	13,01	530	190
22.03.2011	8,07	11,8	12,79	534	440
23.03.2011	8	20,7	12,79	543	490
24.03.2011	8,08	16,1	12,56	544	520
25.03.2011	8,06	13,6	13,01	537	430
29.03.2011	7,95	12,4	13,01	504	340
30.03.2011	7,99	10,1	13,24	479	280
31.03.2011	8	11,8	12,56	465	300
valori medii	8,08	8,57	12,62	531,8	247
<b>Aprilie</b>					
1.04.2011	7,95	14,8	13,01	453	380
4.04.2011	7,98	11,5	11,44	456	310

- Continuare tabel 36 -

5.04.2011	8,01	9,96	10,77	462	310
6.04.2011	7,98	9,77	12,79	470	290
7.04.2011	7,97	9,03	12,12	476	297
8.04.2011	8	8	12,79	481	260
11.04.2011	8,05	8,26	13,01	502	250
12.04.2011	8,09	7,43	13,24	499	250
13.04.2011	8,06	7,66	11,67	501	220
14.04.2011	8,1	6,11	12,79	507	130
15.04.2011	7,98	8,12	12,79	507	130
18.04.2011	8,1	7,46	12,56	507	190
19.04.2011	8,03	6,16	12,34	501	170
20.04.2011	8,03	5,69	12,34	501	160
21.04.2011	8,02	6,5	12,34	501	190
27.04.2011	7,96	6,17	12,11	468	115
28.04.2011	8	4,92	12,34	464	140
29.04.2011	8	5,14	13,01	462	170
valori medii	8,02	7,93	12,41	484,3	220
<b>Mai</b>					
2.05.2011	7,92	3,9	11,89	462	100
3.05.2011	7,89	3,36	11,66	462	100
4.05.2011	7,85	3,55	12,12	462	90
5.05.2011	7,94	6,38	12,34	462	180
6.05.2011	7,9	4,2	11,6	463	112
9.05.2011	7,88	4,4	12,34	471	115
10.05.2011	7,82	3,84	12,79	470	88
11.05.2011	7,85	4,08	12,34	465	125
12.05.2011	7,88	4,31	12,56	468	99
13.05.2011	7,93	3,2	12,39	471	90
17.05.2011	7,94	3,65	12,11	469	110
18.05.2011	7,96	4,52	11,69	465	105
19.05.2011	7,8	3,83	11,67	459	140
20.05.2011	7,86	3,76	12,79	460	90
23.05.2011	7,82	4,79	12,34	454	144
24.05.2011	7,83	5,68	11,66	456	170
25.05.2011	7,71	4,84	12,34	451	121

- Continuare Tabel 36 -

26.05.2011	7,8	5,46	12,42	445	132
27.05.2011	7,78	3,93	10,55	438	110
30.05.2011	7,82	13,4	10,26	428	430
31.05.2011	7,79	4,73	10,77	421	133
valori medii	7,86	4,75	11,93	457,2	133
<b>Iunie</b>					
1.06.2011	7,74	5,71	10,32	418	123
2.06.2011	7,77	3,97	10,54	418	163
3.06.2011	7,73	4,54	10,77	419	100
6.06.2011	7,77	3,38	10,55	416	75
7.06.2011	7,73	4,4	11,12	412	126
8.06.2011	7,72	3,72	10,52	410	127
9.06.2011	7,68	5,35	11,69	408	-
10.06.2011	7,96	5,21	11,67	400	-
14.06.2011	7,81	8,79	11,89	409	250
15.06.2011	7,78	8,2	9,65	405	260
16.06.2011	7,75	5,5	10,09	402	178
17.06.2011	7,76	4,74	11,67	401	115
20.06.2011	7,78	6,26	11,69	385	170
21.06.2011	7,8	4,5	11,22	382	160
22.06.2011	7,75	4,35	12,34	392	112
23.06.2011	7,8	3,64	9,63	396	90
24.06.2011	7,88	3,22	10,55	399	80
27.06.2011	7,82	3,86	10,99	405	84
28.06.2011	7,81	3,88	11,22	400	101
29.06.2011	7,82	4,81	11,22	395	115
30.06.2011	7,84	3,58	11,89	390	111
valori medii	7,79	4,84	11,01	403	140
<b>Iulie</b>					
1.07.2011	7,75	3,75	11,89	380	98
4.07.2011	7,76	5,49	9,65	380	170
5.07.2011	7,77	4,38	10,77	380	110
6.07.2011	7,78	4,27	8,98	382	120
7.07.2011	7,84	4,73	9,42	384	110
8.07.2011	7,84	5,26	8,98	381	120

- Continuare tabel 36 -

11.07.2011	7,87	5	12,34	386	190
12.07.2011	7,85	4,34	11,89	391	115
13.07.2011	7,89	3,86	11,67	399	110
14.07.2011	7,89	4,59	12,12	401	109
15.07.2011	7,89	2,99	10,11	403	75
18.07.2011	7,88	2,21	9,42	402	65
19.07.2011	7,87	2,73	10,09	401	94
20.07.2011	7,89	3,09	10,09	406	75
21.07.2011	7,9	3,21	9,87	409	80
22.07.2011	7,87	3,1	9,87	406	77
25.07.2011	7,9	3,15	9,65	396	88
26.07.2011	7,87	4,23	10,1	397	104
27.07.2011	7,87	4,5	10,32	395	106
28.07.2011	7,86	3,64	9,87	393	106
29.07.2011	7,93	6,9	9,87	389	245
valori medii	7,86	4,07	10,33	393,4	113
<b>August</b>					
1.08.2011	7,87	7,6	11,44	382	219
2.08.2011	7,94	4,85	9,2	374	132
3.08.2011	7,85	5,08	9,87	377	135
4.08.2011	7,94	6,27	9,2	379	139
5.08.2011	7,87	4,5	9,2	378	123
8.08.2011	7,85	5,44	12,79	383	103
9.08.2011	7,85	3,16	10,32	383	105
10.08.2011	7,93	6,45	11,22	381	135
11.08.2011	7,97	4,92	9,87	385	168
12.08.2011	7,98	5,77	9,65	384	130
16.08.2011	7,88	3,95	9,65	385	122
17.08.2011	7,97	6,2	10,09	381	163
18.08.2011	7,92	5,4	9,2	379	140
19.08.2011	7,92	3,5	8,97	378	110
22.08.2011	7,96	3,6	9,87	391	135
23.08.2011	7,94	5,38	9,87	378	121
24.08.2011	7,95	3,9	9,87	380	107
25.08.2011	7,95	3,25	9,65	382	134

- Continuare tabel 36 -

26.08.2011	7,95	2,87	10,1	382	113
29.08.2011	7,98	3,12	9,87	383	100
30.08.2011	7,97	2,37	9,87	382	55
31.08.2011	7,96	3,9	9,87	382	100
valori medii	7,93	4,61	9,984	381,3	127
<b>Septembrie</b>					
1.09.2011	8,01	2,96	9,2	380	89
2.09.2011	8,04	5,42	9,87	380	160
5.09.2011	8,02	2,05	9,87	386	98
6.09.2011	7,98	2,41	9,87	383	90
7.09.2011	8,04	3,04	9,65	385	80
8.09.2011	7,98	3,31	9,65	387	69
9.09.2011	7,98	2,93	10,09	387	67
12.09.2011	7,94	2,57	10,77	389	90
13.09.2011	7,92	2,69	9,2	388	77
14.09.2011	7,96	3,4	8,97	391	68
15.09.2011	7,96	4,39	9,87	389	54
26.09.2011	8,02	2,73	11,22	410	64
27.09.2011	8,1	1,98	11,44	413	60
28.09.2011	8,04	3,35	9,65	411	73
29.09.2011	8,02	3,52	10,77	413	98
30.09.2011	7,96	2,72	8,98	413	69
valori medii	8	3,09	9,942	394,1	81,6
<b>Octombrie</b>					
3.10.2011	7,89	2,65	10,77	424	80
4.10.2011	7,93	2,22	9,65	426	76
5.10.2011	7,91	4,11	10,09	426	72
6.10.2011	7,88	2,17	10,77	422	50
7.10.2011	7,9	2,19	9,2	420	69
10.10.2011	7,89	2,21	11	415	70
11.10.2011	7,92	2,37	11,22	413	76
12.10.2011	7,95	2,25	11,44	414	76
13.10.2011	7,88	2,58	11,22	416	70
14.10.2011	7,92	2,66	11,44	419	60
17.10.2011	7,96	2,25	11,22	424	86



- Continuare tabel 36-

18.10.2011	7,98	3,4	11,89	435	118
19.10.2011	7,97	4,56	11,67	434	108
20.10.2011	7,96	4,07	12,12	435	97
21.10.2011	7,98	3,61	10,11	437	90
24.10.2011	8,04	2,5	11	436	60
25.10.2011	8	2,28	11,89	437	57
26.10.2011	7,82	2,69	11,67	435	78
27.10.2011	7,83	3,74	12,12	431	106
28.10.2011	7,82	3,18	10,11	427	85
31.10.2011	7,91	2,35	10,55	412	64
valori medii	7,92	2,86	11,01	425,6	78,5
<b>Noiembrie</b>					
1.11.2011	7,96	2,28	9,65	411	80
2.11.2011	7,92	2,53	9,65	410	87
3.11.2011	7,91	2,61	10,09	410	70
4.11.2011	7,91	2,61	10,77	410	77
7.11.2011	7,84	2,63	10,32	420	62
8.11.2011	7,92	1,93	10,77	426	52
9.11.2011	7,91	1,88	9,65	436	55
10.11.2011	7,95	2,29	10,09	442	59
11.11.2011	7,97	1,94	10,77	441	50
14.11.2011	7,97	2,29	9,65	437	55
15.11.2011	7,99	1,98	9,2	437	43
17.11.2011	7,97	1,48	9,74	434	53
18.11.2011	8,05	1,55	10,64	431	55
21.11.2011	7,98	1,56	11	436	43
22.11.2011	8,01	1,27	10,09	433	40
23.11.2011	7,98	1,23	10,77	432	50
24.11.2011	7,99	1,4	9,2	435	40
25.11.2011	7,98	1,59	11	441	84
28.11.2011	8,02	1,83	10,1	453	40
29.11.2011	7,99	1,38	10,09	455	50
30.11.2011	8,02	1,58	10,77	460	32
valori medii	7,96	1,9	10,19	432,9	56

- Continuare tabel 36 -

<b>Decembrie</b>					
5.12.2011	7,97	1,45	12,57	436	50
6.12.2011	7,99	1,4	9,74	477	50
7.12.2011	8,01	1,71	10,64	479	30
8.12.2011	7,97	1,74	10,3	481	35
9.12.2011	7,98	1,29	10,07	482	30
12.12.2011	7,98	1,5	11	486	36
13.12.2011	7,94	1,33	12,79	492	32
14.12.2011	7,99	1,4	12,1	494	25
15.12.2011	7,98	1,3	12,34	501	33
16.12.2011	7,98	1,36	12,57	502	30
19.12.2011	8	1,33	11,98	503	46
20.12.2011	8,02	1,28	11,75	514	38
21.12.2011	8,02	1,46	9,63	528	52
22.12.2011	8,06	1,31	12,3	541	42
27.12.2011	7,96	1,51	12,5	528	49
28.12.2011	8	1,53	13	522	48
29.12.2011	8,02	1,49	12,7	511	53
valori medii	7,99	1,43	11,65	498,6	39,9

Toate aceste date au fost prelucrate cu ajutorul programelor specifice de calcul în vederea obținerii modelelor matematice prin care va fi descrisă corelația dintre concentrația fierului total și parametrii fizico-chimici ai apei.

#### 2.3.7.3.2 Determinarea fierului dizolvat

Concentrația fierului dizolvat din apă se determină prin filtrare, înainte de acidularea probelor.

Soluția filtrată (limpedele) se supune analizei cu ajutorul Spectrofotometrului de absorbție atomică.

În tabelul 37 au fost sintetizate și redată valorile analizate ale parametrilor și ale concentrațiilor de fier monitorizate în punctul Baziaș, pe perioada 2008-2011.

Tabelul 37. Valorile concentrațiilor de fier și a parametrilor apei, la Baziaș [118]

Loc prelevare	Data prelevării, [luna]	T apă [°C]	pH [unit. pH]	Debit apă [m³/s]	Duritate totală, [°G]	Materii în suspensie [mg/l]	Fier dizolvat [mg/l]
<b>2008</b>							
Baziaș	1	4	7,9	5650	12,24	37	0,15
km 1071	2	4,3	7,75	4250	11,1	36	0,23
	3	8,5	7,79	8050	9,74	50	0,36
	4	13	7,81	7660	9,11	40	0,01
	5	16	8,47	3050	9,11	36	0,0018
	6	22	7,68	5000	9,42	35	0,017
	7	23,8	7,67	4670	9,42	36	0,017
	8	24	7,58	3840	9,64	35	0,034
	9	17	7,7	3130	10,09	39	0,01
	10	15	7,74	2420	12,62	28	0,01
	11	11,5	7,73	2800	12,4	28	0,01
	12	5,5	7,99	6140	10,59	58	0,3
	9	16	7,65	3150	10,08	39	0,01
	10	6,5	7,7	3060	10,08	37	0,01
<b>2009</b>							
Baziaș	ian	4,5	7,9	3330	3,62	37	0,0867
km 1071	feb	2	7,91	7100	3,78	36	0,2113
	mart	5	7,81	9040	4,67	50	0,3724
	apr	15	7,79	8300	3,2	40	0,294
	mai	20	8,2	5390	3,64	29	0,05
	iun	22,5	7,68	4050	3,07	35	0,0551
	iul	22,5	7,67	6210	3,06	36	0,01
	aug	25,5	7,75	4130	3,54	38	0,01
	sept	21	7,94	2980	3,54	36	0,1
	oct	12	7,65	3500	3,71	38	0,11
	nov	7	7,5	5070	4,41	36	0,1
	dec	7	7,5	5070	4,41	36	0,1
<b>2010</b>							
Baziaș	ian	1	7,41	7080	15,26	50	0,71
km 1071	feb	1,2	7,25	5070	12,096	38	41
	mart	8	7,64	7200	10,808	36	0,33
	apr	12	7,47	6850	11,032	40	0,12
	mai	17	7,27	10200	10,92	36	0,14
	iun	24	7,17	11900	8,904	35	0,17

- continuare tabel 37 -

	iul	29	7,72	5380	11,48	38	0,17
	aug	24	7,99	5770	12,88	48	0,01
	sept	17,9	7,78	6150	11,76	32	0,14
	oct	9	7,8	4820	12,48	24	0,07
	nov	10	7,91	6350	12,48	36	0,29
	dec	4	7,96	10000	12,9	64	0,12
<b>2011</b>							
Baziaș	ian	2	7,93	7560	14,7	28	0,09
km 1071	feb	3,4	7,85	5480	14,72	35	0,07
	mart	6,5	8,17	4450	9,96	35	0,05
	apr	13,5	7,81	4353	13,35	27	0,01
	mai	18	7,98	3580	14,21	25	0,01
	iun	18	7,98	3580	14,21	25	0,01
	iul	26	7,6	3270	11,81	36	0,01

În tabelul 38 sunt redate rezultatele analizelor parametrilor și a concentrațiilor de fier monitorizate la Gruia, pe perioada 2008-2011.

Tabelul 38. Valorile concentrațiilor de fier și a parametrilor apei, la Gruia. [118]

Loc prelevare	Data prelevării, [luna]	T apă [°C]	pH	Debit apă [m <sup>3</sup> /s]	Duritate totală, [°G]	Materii în suspensie [mg/l]	Fier dizolvat [mg/l]
<b>2008</b>							
Gruia	1	4	7,1	5378	11,33	25	0,0012
km 851	2	4,5	7,3	3980	11,78	36	0,0012
	3	8	7,42	7480	12,69	30	0,0021
	4	13	7,49	7433	10,47	38	0,0021
	5	19	7,94	5076	10,7	27	0,15
	6	23	7,62	4963	8,3	30	0,0028
	7	23,5	7,98	5533	9,87	29	0,0028
	8	24	7,49	3993	9,87	35	0,05
	9	18	7,94	3218	9,2	36	0,01
	10	15	7,62	2561	11,05	32	0,01
	11	11	7,98	2820	12,4	28	0,01
	12	5,5	7,9	5270	9,87	36	0,11
<b>2009</b>							
Gruia	ian	3,4	7,93	6084	4,26	40	0,06
km 851	feb	3,8	7,99	6910	4,26	34	0,134
	mart	7,3	7,81	8469	3,54	41	0,146
	apr	14,2	7,39	8280	3,76	37	0,011
	mai	20,9	8,13	5891	3,23	28	0,01
	iun	23,1	8,04	3863	3,56	32	0,04

- Continuare tabel 38 -

	iul	22,4	7,61	8362	3,62	35	0,01
	aug	25,5	7,59	3786	3,38	36	0,01
	sept	20,7	7,78	3183	3,02	34	0,02
	oct	15,3	7,99	3325	3,79	34	0,06
	nov	6,7	7,84	5480	4,25	35	0,13
	dec	6,7	7,84	5480	4,25	35	0,13
<b>2010</b>							
Gruia	ian	1,,9	7,34	7612	9,408	46	0,984
km 851	feb	4	8,19	7682	10,976	43	0,747
	mart	4,9	8,09	8645	13,748	37	0,36
	apr	13,3	8,1	7670	11,704	32	0,08
	mai	15,9	7,9	10942	9,352	37	0,085
	iun	22,7	7,48	11249	11,032	56	0,01
	iul	26,6	7,48	7119	11,956	58	0,07
	aug	24,5	7,64	5074	13,328	21	0,085
	sept	18,6	7,47	5138	13,13	18	0,11
	oct	10,4	7,9	4611	14,28	26	0,08
	nov	10	7,91	5705	12,48	28	0,085
	dec	4	7,89	9470	13,58	30	0,15
<b>2011</b>							
Gruia	ian	2	7,71	7870	13,58	48	0,079
km 851	feb	-1	7,73	5574	14,72	32	0,021
	mart	10	7,88	6070	10,4	36	0,02
	apr	13,6	7,86	4516	13,13	25	0,02
	mai	18,4	7,92	3441	12,43	26	0,006
	iun	24,5	7,5	4691	10,86	25	0,04
	iul	26,5	7,79	2765	10,92	32	0,05

În tabelul 39 sunt redade, în mod similar, valorile parametrilor și a concentrațiilor de fier monitorizate la Pristol, pe perioada 2008-2011.

Tabelul 39. Valorile concentrațiilor de fier și a parametrilor apei, la Pristol [118]

Loc prelevare	Data prelevării, [luna]	T apă [°C]	pH	Debit apă [m <sup>3</sup> /s]	Duritate totală, [°G]	Materii în suspensie [mg/l]	Fier dizolvat [mg/l]
<b>2008</b>							
Pristol	1	1	7,67	5378	11,33	25	0,97
km 836,7	2	3	7,77	3980	11,78	36	0,113
	3	5	7,85	5378	12,69	30	0,19
	4	9	7,89	3980	10,47	38	0,122
	5	14,5	7,57	7480	10,7	27	0,035
	6	19	7,67	7433	8,3	30	0,045
	7	24,5	7,67	5076	9,87	29	0,122
	8	23	7,77	3920	3,52	34	0,122
	9	21,5	7,85	3329	3,36	35	0,045
	10	16	7,89	2793	4,19	31	0,035

Continuare tabel 39

	11	13,5	8,05	2695	4,02	27	0,01
	12	7	7,89	6590	3,52	37	0,113
<b>2009</b>							
Pristol	ian	4	7,7	6084	4,34	43	0,113
km							
836,7	feb	3,9	8,11	6910	4,35	36	0,128
	mart	7,6	7,53	8469	3,54	44	0,185
	apr	14,5	7,84	8280	3,6	35	0,01
	mai	21	7,9	5713	3,23	29	0,029
	iun	23	7,75	3863	3,8	34	0,01
	iul	22,5	7,55	8362	4,35	34	0,01
	aug	25,4	7,5	3786	3,46	35	0,01
	sept	21	7,93	3172	4,39	35	0,01
	oct	16	7,83	3325	4,04	33	0,05
	nov	10	7,66	5194	4,82	32	0,22
	dec	6	7,72	5480	4,16	36	0,12
<b>2010</b>							
Pristol	ian	1,8	7,48	6274	9,632	42	0,97
km							
836,7	feb	4	7,47	7682	11,2	38	0,865
	mart	5	7,59	8645	14,42	38	0,32
	apr	13	7,69	7886	11,256	34	0,07
	mai	16,5	7,48	10544	9,128	36	0,007
	iun	23	7,66	11249	10,556	45	0,09
	iul	27	7,86	5392	11,704	59	0,09
	aug	25	7,79	5074	12,18	29	0,073
	sept	18,5	7,95	5138	11,76	28	0,007
	oct	11	7,82	3966	12,29	23	0,09
	nov	11	7,9	5705	12,26	25	0,07
	dec	4	7,91	9470	13,35	29	0,15
<b>2011</b>							
Pristol	ian	2	7,77	7870	11,98	38	0,08
km							
836,7	feb	2,2	7,82	5574	14,02	35	0,032
	mart	10	8,13	6073	10,42	33	0,02
	apr	14	7,77	4516	12,9	25	0,02
	mai	18	7,76	3441	12,2	24	0,01
	iun	18	7,76	3441	12,2	24	0,01
	iul	27	7,83	2765	10,69	35	0,04

Pentru fiecare locație în parte vor fi identificate funcțiile matematice care să descrie variația fierului dizolvat funcție de caracteristicile fizico-chimice ale apei.

#### 2.3.7.4. Prelucrarea datelor experimentale. Modele matematice obținute.

Prelucrarea datelor experimentale obținute s-a făcut cu ajutorul programelor de calcul MATLAB 7.0 pentru funcțiile de corelație ale fierului total cu alți 2 sau 3

parametrii ai apei și MATHCAD pentru funcțiile de corelație ale fierului dizolvat cu alți 2, 3 sau 4 parametrii.

Pentru identificarea relațiilor de dependență dintre concentrația fierului din apă și parametrii apei, s-a recurs la utilizarea metodelor statistice matematice, prin aplicarea funcțiilor de regresie.

Pentru a stabili cât de strânsă este legătura între dependențele identificate, s-a recurs la folosirea funcțiilor de corelație multiplă liniară și neliniară [150]. Ținând cont de faptul că la o scădere a pH-ului apei concentrațiile de metale grele din apă pot crește, s-a considerat concentrația fierului ca fiind variabila dependentă, iar parametrii apei ca fiind variabile independente.

Funcțiile matematice găsite reprezintă de fapt modele matematice, care trebuie să descrie cel mai bine dependența dintre concentrația fierului și parametrii fizico-chimici studiați, dar care nu trebuie să aibă un grad de complexitate prea mare. [122]

După prelucrarea datelor experimentale s-au calculat, ca indicatori de adecvare ai funcțiilor de regresie găsite, abaterea medie pătratică și deviația standard [88; 151]

- abaterea medie pătratică a valorilor măsurate  $y$  față de valorile calculate pe baza ecuației de regresie  $Y$ , care poate servi la calcularea intervalului de încredere pentru fiecare valoare individuală  $y$ :

$$\sigma^2 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - Y_i)^2}{n}} \quad (\text{ec. 50})$$

- coeficientul de corelație multiplă

$$R = \sqrt{1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - Y_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}} \quad (\text{ec.51})$$

În care:  $y_i$  - valoarea experimentală

$Y_i$  - valoarea calculată pe bază ecuației de regresie

$n$  - numărul de seturi de date

$\bar{y}$  - media aritmetică a valorilor experimentale

#### 2.3.7.4.1. Dependența multiplă liniară (regresie simplă)

Formula generală a ecuației dreptei de regresie simplă este: [152]

$$Y' = a_{xy} + b_{xy} * X \quad (\text{ec.52})$$

$Y'$  este valoarea estimată (calculată) a concentrației fierului

$a_{xy}$  este punctul de origine al liniei (valoarea lui  $Y'$  pentru  $X=0$ ), și este o expresie a erorii de estimare (valorile reziduale)

$b_{xz}$  este coeficientul care dă unghiul de înclinare a liniei (panta)  
 $X$  este valoarea variabilei predictor (parametrii fizico-chimici ai apei)

Pentru cazul concret al determinării dependențelor dintre concentrația fierului total din apă (Fe) și alți parametri ai apei: duritate (D), turbiditate (NTU), pH (pH), conductivitate electrică (EC) au rezultat următoarele funcții de regresie liniară, prezentate în tabelul 40.

Tabelul 40. Funcții de dependență liniară între concentrația Fe total și alți 2 parametri ai apei

Parametrii de dependență	Funcția de corelație matematică	deviația	coeficient de corelație
Conc Fe = f (Duritate, NTU)	$Fe = -4.6989 - 0.1582 \cdot D + 30.3611 \cdot NTU$	56.6214	$R = 0.9792$
Conc Fe = f(pH, NTU)	$Fe = -348.2983 + 43.0721 \cdot pH + 30.3263 \cdot NTU$	56.4650	$R = 0.9793$
Conc Fe = f(Conductivitate, NTU)	$Fe = -40.5192 + 0.0772 \cdot EC + 30.2905 \cdot NTU$	56.4742	$R = 0.9793$

În fig. 95-97 sunt reprezentate grafic tridimensional funcțiile de dependență liniară dintre concentrațiile fierului total din apă și parametrii (pH și turbiditate), (turbiditate și duritate) respectiv (turbiditate și conductivitate electrică).

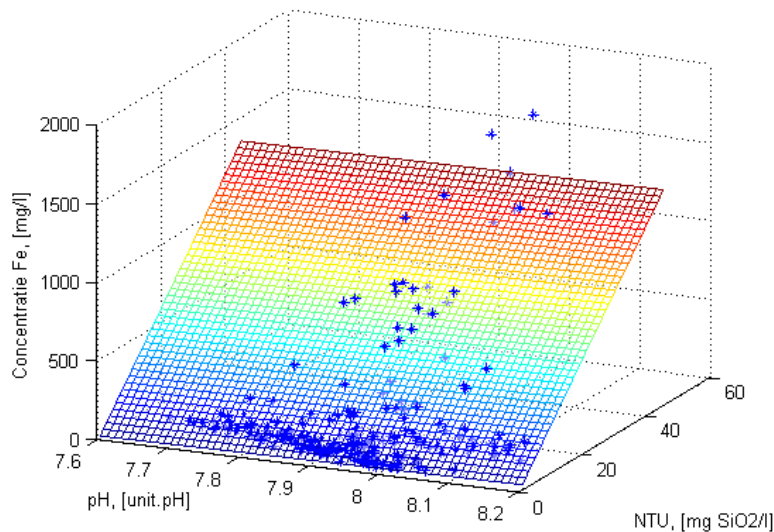


Fig.95. Dependența liniară a concentrației Fe de pH și turbiditate.



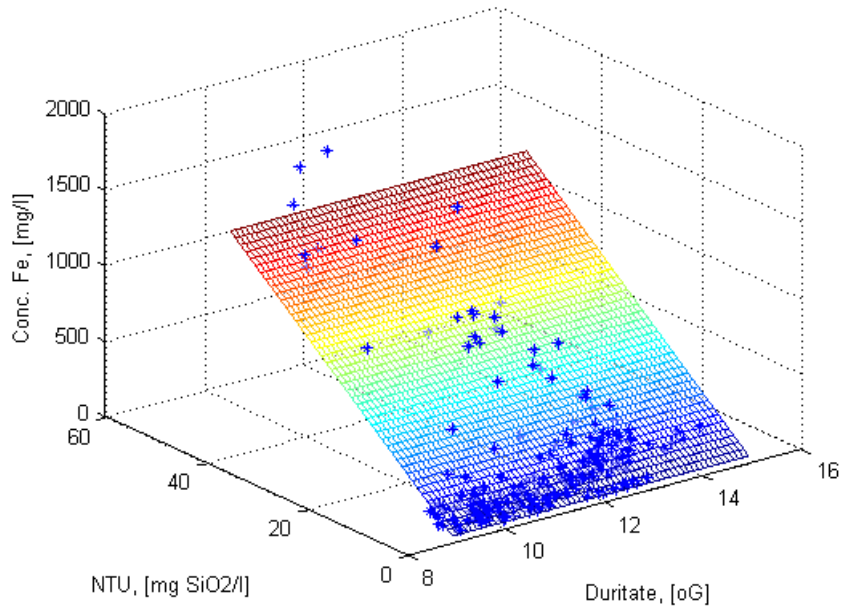


Fig.96. Dependența liniară a concentrației Fe de turbiditate și duritate.

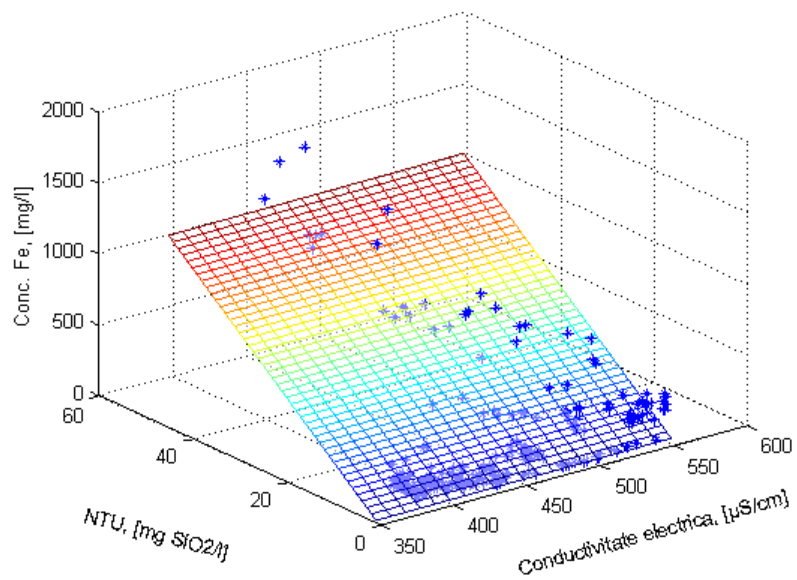


Fig.97. Dependența liniară a concentrației Fe de turbiditate și conductivitate electrică.

### 2.3.7.4.2. Dependența multiplă neliniară de ordinul 2

Forma generală a ecuației de dependența multiplă neliniară de ordinul 2 cu  $n+1$  variabile este [150; 151]

$$Y(x_i) = a_0 + \sum_{i=1}^n a_{1i} x_i + \sum_{i=1}^n a_{2i} x_i^2 + \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-j} b_{ji} x_j x_{i+j} \quad (\text{ec.53})$$

În care:  $Y$  = concentrația calculată a fierului total din apă  
 $x_i$  = parametrii fizico chimici ai apei

Coeficienții funcției de regresie ( $a_0, a_{1i}, a_{2i}, b_{ji}$ ) se determină prin metoda celor mai mici pătrate, astfel încât dispersia abaterilor valorilor determinate experimental y față de valorile determinate pe baza ecuației de regresie (ec.53) să fie minimă, adică:

$$M(f) = M[y - Y(x_i)]^2 = \text{minim}, \quad (\text{ec. 54})$$

unde:

$$f(a_0, a_{1i}, a_{2i}, b_{ji}) = [y - a_0 - \sum_{i=1}^n a_{1i} x_i - \sum_{i=1}^n a_{2i} x_i^2 - \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-j} b_{ji} x_j x_{i+j}]^2 \quad (\text{ec.55})$$

În care :

- parametrul principal:  $y$  = concentrația de fier total în apă [ $\mu\text{g/l}$ ]
- parametrii secundari:
  - $x_1$  = pH [unit.pH],
  - $x_2$  = NTU [ $\text{mgSiO}_2/\text{l}$ ],
  - $x_3$  = duritate totală [ $^\circ\text{Ge}$ ],
  - $x_4$  = conductivitate electrică [ $\mu\text{S/cm}$ ]
  - $x_5$  = temperatura apă [ $^\circ\text{C}$ ],
  - $x_6$  = debit [ $\text{mc/s}$ ]

Pentru aceasta se anulează derivatele parțiale ale funcției (ec.55) în raport cu coeficienții funcției de regresie  $a_0, a_{1i}, a_{2i}, b_{ji}$ , obținându-se astfel un sistem de ecuații ( ec.56), care permite calculul acestor coeficienți.

$$\frac{\partial f}{\partial a_0} = -2 \sum_{k=1}^m [y_k - a_0 - \sum_{i=1}^n a_{1i} x_{ik} - \sum_{i=1}^n a_{2i} x_{ik}^2 - \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-j} b_{ji} x_{jk} x_{i+j,k}] = 0$$

$$\frac{\partial f}{\partial a_{1i}} = -2 \sum_{k=1}^m [y_k x_{ik} - a_0 x_{ik} - \sum_{i=1}^n a_{1i} x_{ik}^2 - \sum_{i=1}^n a_{2i} x_{ik}^3 - \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-j} b_{ji} x_{jk} x_{i+j,k} x_{ik}] = 0,$$

$i = \overline{1, n}$

$$\frac{\partial f}{\partial a_{2i}} = -2 \sum_{k=1}^m [y_k x_{ik}^2 - a_0 x_{ik}^2 - \sum_{i=1}^n a_{1i} x_{ik}^3 - \sum_{i=1}^n a_{2i} x_{ik}^4 - \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-j} b_{ji} x_{jk} x_{i+j,k} x_{ik}^2] = 0$$

$$i = \overline{1, n}$$

$$\frac{\partial f}{\partial b_{li}} = -2 \sum_{k=1}^m \left[ y_k x_{1k} x_{i+1,k} - a_0 x_{1k} x_{i+1,k} - \sum_{i=1}^n a_{li} x_{ik} x_{1k} x_{i+1,k} - \sum_{i=1}^n a_{2i} x_{ik}^2 x_{1k} x_{i+1,k} - \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-j} b_{ji} x_{jk} x_{i+j,k} x_{1k} x_{i+1,k} \right] = 0$$

$$i = \overline{1, n-1}$$

$$\frac{\partial f}{\partial b_{ji}} = -2 \sum_{k=1}^m$$

$$\left[ y_k x_{jk} x_{i+j,k} - a_0 x_{jk} x_{i+j,k} - \sum_{i=1}^n a_{li} x_{ik} x_{jk} x_{i+j,k} - \sum_{i=1}^n a_{2i} x_{ik}^2 x_{jk} x_{i+j,k} - \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-j} b_{ji} x_{jk}^2 x_{i+j,k}^2 \right] = 0$$

$$\frac{\partial f}{\partial b_{n-1,n}} = -2 \sum_{k=1}^m \left[ y_k x_{n-1,k} x_{nk} - a_0 x_{n-1,k} x_{nk} - \sum_{i=1}^n a_{li} x_{ik} x_{n-1,k} x_{nk} - \sum_{i=1}^n a_{2i} x_{ik}^2 x_{n-1,k} x_{nk} - \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-j} b_{ji} x_{jk} x_{i+j,k} x_{n-1,k} x_{nk} \right] = 0$$

Se obține astfel sistemul de  $1+2n+C_n^2$  ecuații, cu necunoscutele  $a_0, a_{1i}, a_{2i}, b_{ji}$ , cu  $i = \overline{1, n}; j = \overline{1, n}; i \neq j$ :

$$m a_0 + \sum_{i=1}^n a_{li} \sum_{k=1}^m x_{ik} + \sum_{i=1}^n a_{2i} \sum_{k=1}^m x_{ik}^2 + \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-j} b_{ji} \sum_{k=1}^m x_{jk} x_{i+j,k} = \sum_{k=1}^m y_k \quad (\text{ec.57})$$

$$a_0 \sum_{k=1}^m x_{ik} + \sum_{i=1}^n a_{li} \sum_{k=1}^m x_{ik}^2 + \sum_{i=1}^n a_{2i} \sum_{k=1}^m x_{ik}^3 + \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-j} b_{ji} \sum_{k=1}^m x_{jk} x_{i+j,k} x_{ik} =$$

$$\sum_{k=1}^m y_k x_{ik} \quad i = \overline{1, n}$$

$$a_0 \sum_{k=1}^m x_{ik}^2 + \sum_{i=1}^n a_{li} \sum_{k=1}^m x_{ik}^3 + \sum_{i=1}^n a_{2i} \sum_{k=1}^m x_{ik}^4 + \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-j} b_{ji} \sum_{k=1}^m x_{jk} x_{i+j,k} x_{ik}^2 =$$

$$\sum_{k=1}^m y_k x_{ik}^2 \quad i = \overline{1, n}$$

$$a_0 \sum_{k=1}^m x_{1k} x_{i+1,k} + \sum_{i=1}^n a_{1i} \sum_{k=1}^m x_{ik} x_{1k} x_{i+1,k} + \sum_{i=1}^n a_{2i} \sum_{k=1}^m x_{ik}^2 x_{1k} x_{i+1,k} + \\ + \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-j} b_{ji} \sum_{k=1}^m x_{jk} x_{i+j,k} x_{1k} x_{i+1,k} = \sum_{k=1}^m y_k x_{1k} x_{i+1,k} \\ i = \overline{1, n-1}$$

$$a_0 \sum_{k=1}^m x_{jk} x_{i+j,k} + \sum_{i=1}^n a_{1i} \sum_{k=1}^m x_{ik} x_{jk} x_{i+j,k} + \sum_{i=1}^n a_{2i} \sum_{k=1}^m x_{ik}^2 x_{jk} x_{i+j,k} + \\ + \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-j} b_{ji} \sum_{k=1}^m x_{jk}^2 x_{i+j,k}^2 = \sum_{k=1}^m y_k x_{jk} x_{i+j,k} \quad i = \overline{1, n-j}$$

$$a_0 \sum_{k=1}^m x_{n-1,k} x_{nk} + \sum_{i=1}^n a_{1i} \sum_{k=1}^m x_{ik} x_{n-1,k} x_{nk} + \sum_{i=1}^n a_{2i} \sum_{k=1}^m x_{ik} x_{n-1,k} x_{nk} + \\ + \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-j} b_{ji} \sum_{k=1}^m x_{jk} x_{i+j,k} x_{n-1,k} x_{nk} = \sum_{k=1}^m y_k x_{n-1,k} x_{nk}$$

Particularizând forma generală a ecuației de regresie (ec.53) pentru numărul de parametrii luați în calcul se obține:

- a.** funcția de corelație de gradul 2 cu 3 parametrii ( Fe și alți 2 parametrii ai apei):

$$Y(x_1, x_2) = a_0 + a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + a_{21}x_1^2 + a_{22}x_2^2 + b_{12}x_1x_2 \quad (\text{ec.58})$$

- b.** funcția de corelație de gradul 2 cu 4 parametrii ( Fe și alți 3 parametrii ai apei):

$$Y(x_1, x_2, x_3) = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + a_4x_1^2 + a_5x_2^2 + a_6x_3^2 + a_7x_1x_2 + a_8x_2x_3 + a_9x_3x_1 \\ (\text{ec.59})$$

- c.** funcția de corelație de gradul 2 cu 5 parametrii ( Fe și alți 4 parametrii ai apei) :

$$Y(x_1, x_2, x_3, x_4) = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + a_4x_4 + a_5x_1^2 + a_6x_2^2 + a_7x_3^2 + a_8x_4^2 + \\ + a_9x_1x_2 + a_{10}x_2x_3 + a_{11}x_3x_4 + a_{12}x_4x_1 + a_{13}x_1x_3 + a_{14}x_2x_4 \quad (\text{ec.60})$$

### 2.3.7.4.2.1. Funcții de corelație multiplă neliniară de ordinul 2 între concentrația Fe total și parametrii apei.

Pentru determinarea funcțiilor de dependență concretă dintre concentrația fierului total din apă și alți parametrii ai apei, s-au folosit datele din tabelul 34,

rezultate în urma monitorizării zilnice în anul 2011 a parametrilor și concentrației fierului din apele Dunării, în amonte de Drobeta Turnu Severin.

Dependența concentrației Fe a fost analizată în funcție de 2, 3 și 4 parametri ai apei, funcțiile rezultate fiind redată în subcapitole separate.

#### 2.3.7.4.2.1.1. Funcții de corelație neliniară între Fe total și alți 2 parametri ai apei

Funcții de corelație multiplă neliniară de ordin 2 cu 3 parametri: concentrația Fe total ( Fe ), Durtate ( D ), turbiditate ( NTU ), pH ( pH ) și conductivitate electrică ( EC ), rezultate în urma prelucrării computerizate a datelor din tabelul 36, sunt prezentate în tabelul 41.

Tabelul 41. Funcții de corelație multiplă neliniară de ordin 2 între Fe total și alți 2 parametri

Parametrii de dependență	Funcția de corelație matematică	deviația	coeficient de corelație
Conc Fe =f(Durtate, NTU)	$Fe = -45.3805 - 0.0990 \cdot D + 48.8607 \cdot NTU - 1.1658 \cdot D \cdot NTU + 0.1606 \cdot D^2 - 0.1310 \cdot NTU^2$	54.4780	R = 0.9808
Conc Fe =f(pH, NTU)	$Fe = -8.3303e+003 + 2.1946e+003 \cdot pH - 156.6682 \cdot NTU + 23.9887 \cdot pH \cdot NTU - 144.5603 \cdot pH^2 - 0.0981 \cdot NTU^2$	54.0546	R = 0.9811
Conc Fe=f(EC, NTU)	$Fe = -170.7945 + 0.4449 \cdot EC + 50.0606 \cdot NTU - 0.0328 \cdot EC \cdot NTU - 2.5986e-004 \cdot EC^2 - 0.1225 \cdot NTU^2$	55.0369	R = 0.9804

În fig. 98-100 au fost reprezentate tridimensional funcțiile de dependență neliniară de ordinul 2 dintre concentrațiile fierului total din apă și parametrii (durtate și turbiditate), (pH și turbiditate), respectiv (turbiditate și conductivitate electrică).

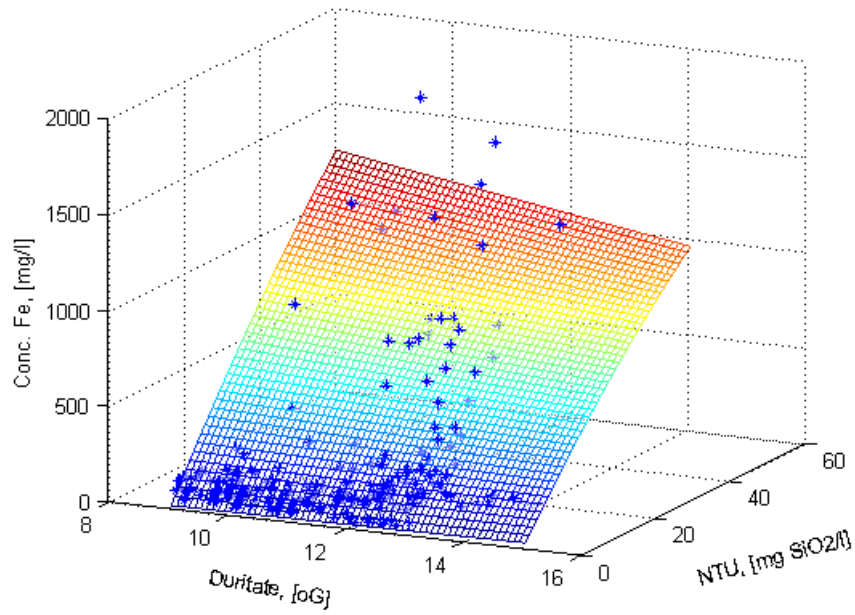


Fig.98 Dependența polinomială de gradul 2 a conc.Fe total de duritate și turbiditate.

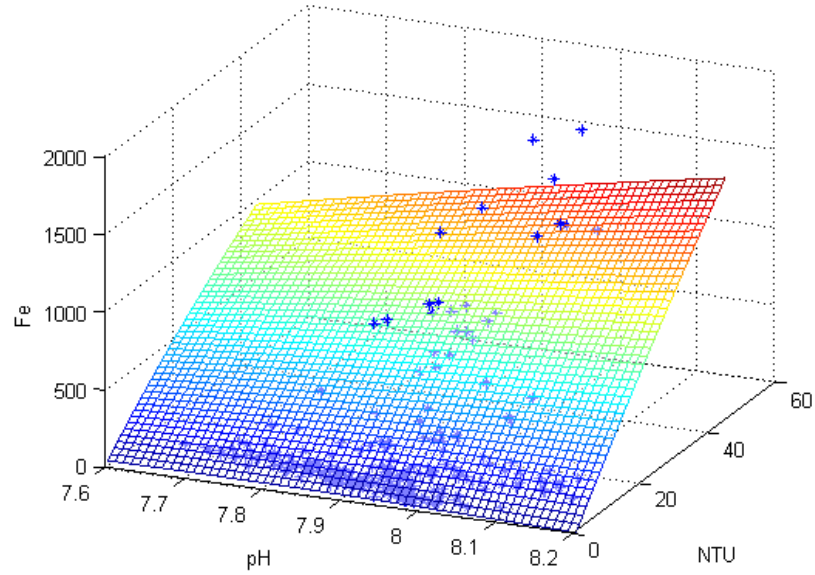


Fig.99 Dependența polinomială de gradul 2 a conc.Fe total de pH și turbiditate

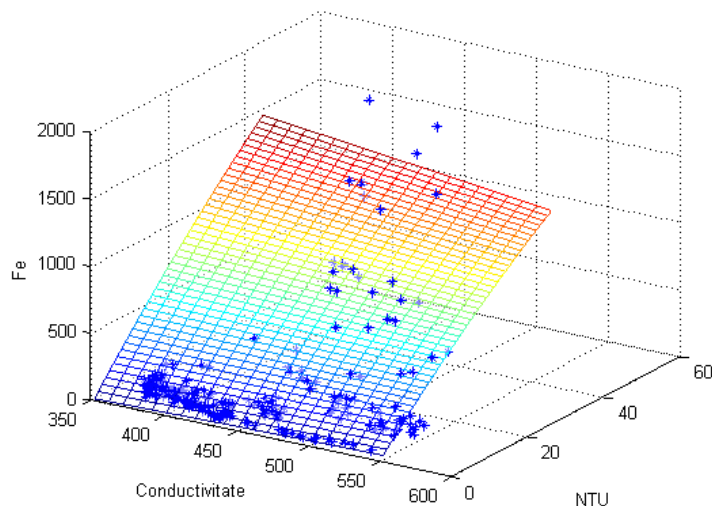


Fig.100.Dependența polinomială de gradul 2 a conc.Fe total de turbiditate și conductivitate

#### 2.3.7.4.2.1.2. Funcții de corelație neliniară între Fe total și alți 3 parametri ai apei

Rezultatul prelucrărilor computerizate a datelor din tabelul 36 a generat funcțiile de corelație multiplă neliniară de ordin 2 cu 4 parametri, prezentate în tabelul 42.

Tabelul 42. Funcții de corelație neliniară de ordin 2 între Fe total și alți 3 parametri ai apei

Parametrii de dependența	Funcția de corelație matematică	deviația	coeficient de corelație
Conc Fe=f(pH, NTU, duritate)	$Fe = -5.096 \cdot 10^3 + 1.782 \cdot 10^3 \cdot pH - 277.928 \cdot NTU - 209.343 \cdot D - 147.277 \cdot pH^2 - 0.396 \cdot NTU^2 + 2.337 \cdot 10^{-3} \cdot D^2 + 45.005 \cdot pH \cdot NTU - 3.656 \cdot NTU \cdot D + 28.496 \cdot pH \cdot D$	25.21	R =0.964
Conc Fe=f(pH, NTU, Conductivitate)	$Fe = -1.145 \cdot 10^3 + 637.318 \cdot pH - 207.721 \cdot NTU - 3.328 \cdot EC - 59.898 \cdot pH^2 - 0.448 \cdot NTU^2 + 1.154 \cdot 10^{-3} \cdot EC^2 + 32.665 \cdot pH \cdot NTU - 0.032 \cdot NTU \cdot EC + 0.303 \cdot pH \cdot EC$	26.89	R =0.959
Conc Fe=f(NTU, duritate, Cond)	$Fe = 133.525 + 43.615 \cdot NTU + 9.562 \cdot D - 1.029 \cdot EC - 0.695 \cdot NTU - 1.972 \cdot 10^{-3} \cdot D^2 + 6.096 \cdot 10^{-4} \cdot EC^2 - 2.811 \cdot NTU \cdot D + 8.98 \cdot 10^{-3} \cdot D \cdot EC + 0.067 \cdot NTU \cdot EC$	25.82	R =0.962

Funcțiile matematice din tabelul 42 descriu foarte bine relația dintre fier și parametrii apei întrucât coeficienții de corelație au valori ce depășesc 0,95

### 2.3.7.4.2.1.3. Funcții de corelație multiplă neliniară de ordin 2 cu 5 parametrii

În tabelul 43 este prezentată funcția de corelație matematică între concentrația fierului total din apă și cei 4 parametri luați în studiu: pH, turbiditate ( NTU), duritate ( D ), conductivitate electrică ( EC ), precum și calculul indicatorilor de adecvare: deviația standard și coeficientul de corelație multiplă .

Tabelul 43. Funcții de corelație neliniară de ordin 2 între Fe total și alți 4 parametri ai apei

Parametrii de dependență	Funcția de corelație matematică	deviația	coeficient de corelație
Conc Fe=f(pH, NTU, duritate, conductivitate)	$Fe = 0.083 + 3.845 \cdot 10^{-6} \cdot pH - 65.909 \cdot NTU + 61.74 \cdot D + 1.169 \cdot EC + 0.571 \cdot pH^2 - 0.712 \cdot NTU^2 - 0.436 \cdot D^2 + 1.385 \cdot 10^{-3} \cdot EC^2 + 14.186 \cdot NTU \cdot pH - 0.855 \cdot D \cdot NTU - 0.01 \cdot D \cdot EC - 0.277 \cdot pH \cdot EC - 5.571 \cdot pH \cdot D + 0.011 \cdot NTU \cdot EC$	32.7	R =0.954

Analizând valoarea coeficientului de corelație se observă că funcția matematică obținută descrie foarte bine corelația fierului total cu parametrii apei.

### 2.3.7.4.2.2. Funcții de corelație neliniară de ordinul 2 între concentrația Fe dizolvat și parametrii apei

Pentru găsirea funcțiilor de dependență între concentrația fierului dizolvat și parametrii apei, s-au folosit datele din tabelele 37 pentru punctul de monitorizare Baziaș, tabelul 38 pentru punctul de monitorizare Gruia și tabelul 39 pentru punctul de monitorizare Pristol.

#### 2.3.7.4.2.2.1 Corelația multiplă neliniară între Fe dizolvat și pH, debit și temperatura apei

În tabelul 44 sunt redate funcțiile de corelație multiplă neliniară de ordinul 2 între concentrația fierului dizolvat din apă și parametrii pH (pH), debit (Q) și temperatura apei ( $T_a$ ) în toate cele trei locații de monitorizare.



Tabelul 44. Funcții de corelație neliniară de ordin 2 între Fe dizolvat și pH, debit și temperatura apei

Locații de monitorizare	Funcția de corelație matematică	deviația	coeficient de corelație
Baziaș	$Fe = -1,858e+004 + 4,766e+003 \cdot pH + 0,783 \cdot Q - 238,157 \cdot T_a - 306,906 \cdot pH^2 - 3,226 \cdot 10^{-6} \cdot Q^2 + 0,579 \cdot T_a^2 - 0,089 \cdot pH \cdot Q - 1,766 \cdot 10^{-3} \cdot Q \cdot T_a + 28,851 \cdot pH \cdot T_a$	84,196	R = 0.815
Gruia	$Fe = 4,933e+004 - 1,357e+004 \cdot pH + 0,645 \cdot Q + 124,688 \cdot T_a + 924,519 \cdot pH^2 + 2,663 \cdot 10^{-7} \cdot Q^2 + 0,553 \cdot T_a^2 - 0,073 \cdot pH \cdot Q - 4,485 \cdot 10^{-3} \cdot Q \cdot T_a - 15,504 \cdot pH \cdot T_a$	140,509	R = 0,645
Pristol	$Fe = 1,894e+005 - 4,516e+004 \cdot pH - 1,98 \cdot Q - 934,836 \cdot T_a + 2,69e+003 \cdot pH^2 + 5,519e-006 \cdot Q^2 + 1,135 \cdot T_a^2 + 0,239 \cdot pH \cdot Q + 3,255e-003 \cdot Q \cdot T_a + 112,606 \cdot pH \cdot T_a$	107,627	R = 0,883

Valoarea scăzută a coeficientului de corelație corespunzător funcției matematice din punctul de prelevare Gruia se poate datora și unor erori de prelevare sau măsurare a datelor experimentale.

#### 2.3.7.4.2.2 Corelație multiplă neliniară între Fier dizolvat și 4 parametri: pH, debit, temperatura apei și duritate.

În tabelul 45 sunt redate funcțiile de corelație multiplă neliniară de ordinul 2 între concentrația fierului dizolvat din apă și parametri: pH (pH), debit (Q), temperatura apei ( $T_a$ ) și duritate (D), pentru toate cele trei locații.

Tabelul 45. Funcții de corelație neliniară de ordin 2 între Fe dizolvat și pH, debit, temperatura apei și duritate.

Locații de monitorizare	Funcția de corelație matematică	deviația	coeficient de corelație
Baziaș	$Fe = 1,215e+003 - 72,926 \cdot pH + 0,075 \cdot Q - 70,62 \cdot T_a + 47,867 \cdot D - 14,865 \cdot pH^2 - 6,3941e-006 \cdot Q^2 - 0,367 \cdot T_a^2 + 0,823 \cdot D^2 + 3,479e-003 \cdot Q \cdot pH - 9,997e-004 \cdot Q \cdot T_a - 0,177 \cdot T_a \cdot D - 6,772 \cdot pH \cdot D + 10,485 \cdot pH \cdot T_a - 1,103e-003 \cdot Q \cdot D$	98,884	R = 0,733

- Continuare tabel 45 -

Gruia	$\begin{aligned} \text{Fe} = & 190,718 - 98,972 \cdot \text{pH} + 0,058 \cdot \text{Q} - \\ & 36,491 \cdot T_a + 26,979 \cdot \text{D} - 0,082 \cdot \text{pH}^2 - \\ & 1,924 \cdot 10^{-6} \cdot \text{Q}^2 + 0,739 \cdot T_a^2 - 5,991 \cdot \text{D}^2 \\ & + 4,494 \cdot 10^{-3} \cdot \text{Q} \cdot \text{pH} - 3,111 \cdot 10^{-3} \cdot \\ & \text{Q} \cdot T_a - 0,561 \cdot T_a \cdot \text{D} + 10,615 \cdot \text{pH} \cdot \text{D} + \\ & 4,118 \cdot \text{pH} \cdot T_a - 4,141 \cdot 10^{-4} \cdot \text{Q} \cdot \text{D} \end{aligned}$	142,626	R = 0,631
Pristol	$\begin{aligned} \text{Fe} = & 1,618 \cdot 10^3 \\ & + 0,755 \cdot \text{pH} + 0,165 \cdot \text{Q} - 38,862 \cdot T_a - \\ & 27,959 \cdot \text{D} - 23,545 \cdot \text{pH}^2 - 2,585 \cdot 10^{-6} \cdot \\ & \text{Q}^2 + 1,348 \cdot T_a^2 - 7,083 \cdot \text{D}^2 - 0,021 \cdot \text{Q} \cdot \\ & \text{pH} - 5,597 \cdot 10^{-4} \cdot \text{Q} \cdot T_a - 0,304 \cdot T_a \cdot \\ & \text{D} + 16,453 \cdot \text{pH} \cdot \text{D} - 1,027 \cdot \text{pH} \cdot T_a \\ & + 3,417 \cdot 10^{-3} \cdot \text{Q} \cdot \text{D} \end{aligned}$	149,228	R = 0,759

Valorile coeficienților de corelație ai funcțiilor matematice identificate indică o legătură statistică satisfăcătoare între fierul dizolvat și parametrii apei.

### 2.3.7.4.3. Dependența multiplă neliniară de ordinul 3:

Funcția de corelație de gradul 3 cu 3 parametrii, stabilită între concentrația Fe și alți 2 parametrii ai apei, are forma : [151;153]

$$Y(x_1, x_2) = a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_3 x_1^2 + a_4 x_2^2 + a_5 x_1 x_2 + a_6 x_1^3 + a_7 x_2^3 + a_8 x_1^2 x_2 + a_9 x_1 x_2^2 \quad (\text{ec.61})$$

În care: Y= concentrația calculată a fierului din apă  
 $x_i$ = parametrii fizico chimici ai apei

#### 2.3.7.4.3.1. Funcții de corelație multiplă neliniară de ordinul 3 între concentrația Fe total și parametrii apei.

Pe baza datelor din tabelul 36 au fost generate în urma prelucrării computerizate, funcțiile de corelație multiplă neliniară de ordin 3 cu 3 parametrii ( Fe și alți 2 parametrii ai apei) .

În tabelul 46 sunt prezentate funcțiile de corelație multiplă neliniară de ordin 3 între fierul total din apă și alți 2 parametrii ai apei: duritate (D), turbiditate (NTU), pH ( pH ) și conductivitate electrică ( EC ), analizați zilnic în anul 2011.

Prelucrarea datelor experimentale s-a făcut cu programul STATISTICA 6.0 în vederea obținerii funcțiilor de corelație cu 3 parametrii și cu programul MathCad pentru funcțiile de corelație cu 4 și 5 parametrii.

Tabelul 46. Funcții de corelație neliniară de ordin 3 între Fe total și alți 2 parametri ai apei

Parametrii de dependență	Funcția de corelație matematică	deviația	coeficient de corelație
Conc Fe =f(D,NTU)	$\text{Fe} = -1.1052e+003 + 305.9018 \cdot D + 14.4081 \cdot \text{NTU} + 3.0872 \cdot D \cdot \text{NTU} - 28.4531 \cdot D^2 + 0.5145 \cdot \text{NTU}^2 + 0.8905 \cdot D^3 - 0.0088 \cdot \text{NTU}^3 - 0.1874 \cdot D^2 \cdot \text{NTU} - 0.0024 \cdot D \cdot \text{NTU}^2$	52.3327	R=0.9823
Conc Fe =f(pH, NTU)	$\text{Fe} = -7.5135e+005 + 2.6755e+005 \cdot \text{pH} + 2.5488e+004 \cdot \text{NTU} - 6.3786e+003 \cdot \text{pH} \cdot \text{NTU} - 3.1651e+004 \cdot \text{pH}^2 - 7.7593 \cdot \text{NTU}^2 + 1.2435e+003 \cdot \text{pH}^3 - 0.0054 \cdot \text{NTU}^3 + 399.4719 \cdot \text{pH}^2 \cdot \text{NTU} + 1.0142 \cdot \text{pH} \cdot \text{NTU}^2$	49.8273	R=0.9840
Conc Fe=f(EC, NTU)	$\text{Fe} = 2.6693e+003 - 15.3939 \cdot \text{EC} - 126.9107 \cdot \text{NTU} + 0.5535 \cdot \text{EC} \cdot \text{NTU} + 0.0295 \cdot \text{EC}^2 + 2.5142 \cdot \text{NTU}^2 - 1.8787e-005 \cdot \text{EC}^3 - 0.0099 \cdot \text{NTU}^3 - 4.8793e-004 \cdot \text{EC}^2 \cdot \text{NTU} - 0.0043 \cdot \text{EC} \cdot \text{NTU}^2$	51.8466	R=0.9826

În fig. 101 -103 au fost reprezentate tridimensional funcțiile de dependență neliniară de ordinul 3 dintre concentrațiile fierului total din apă și parametrii (pH și turbiditate), (duritate și turbiditate), respectiv (conductivitate electrică și turbiditate).

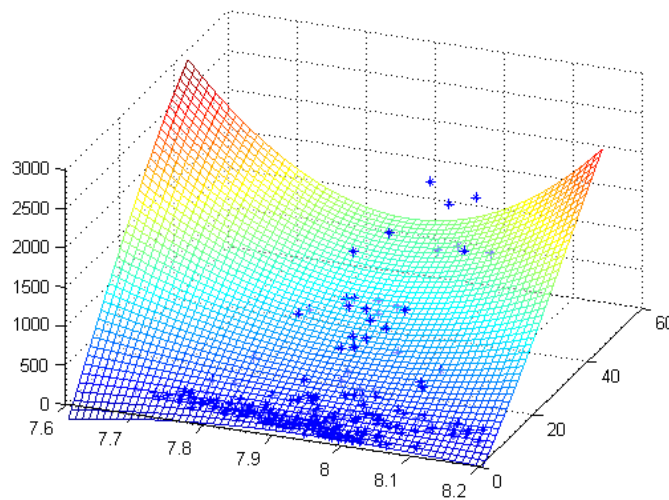


Fig.101 Dependența polinomială de gradul 3 a conc.Fe total de pH și turbiditate

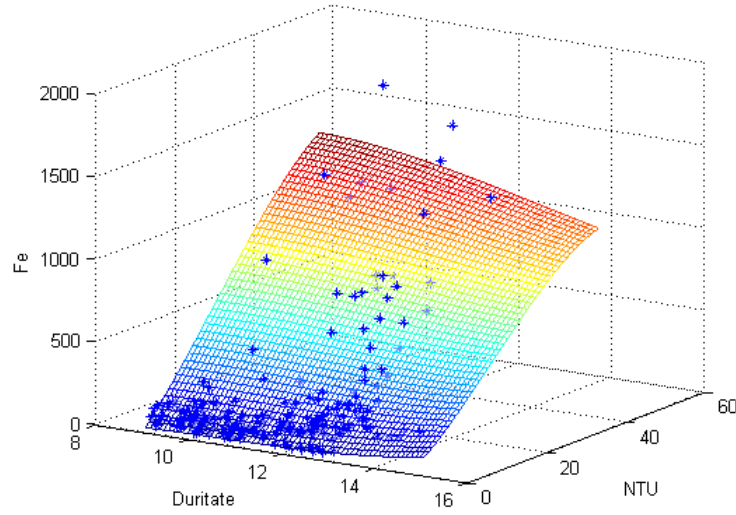


Fig.102. Dependența polinomială de gradul 3 a conc.Fe total de duritate și turbiditate.

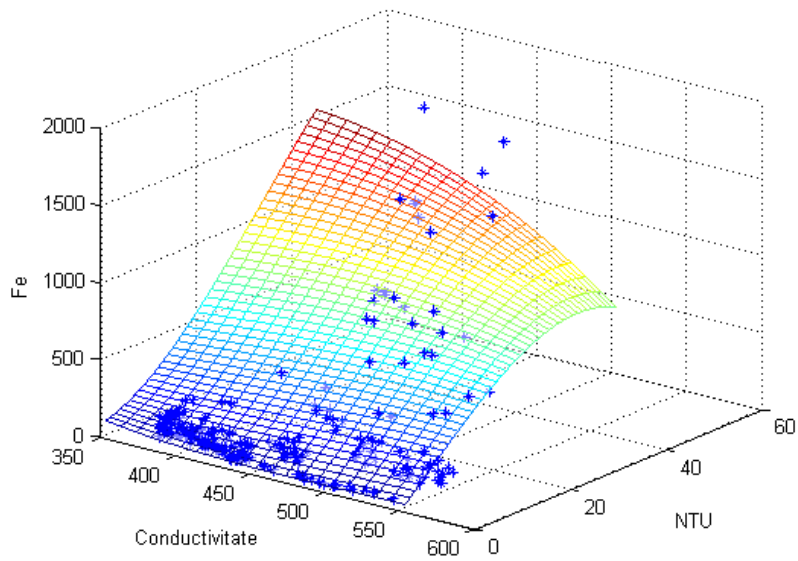


Fig.103. Dependența polinomială de gradul 3 a conc.Fe total de conductivitate electrică și turbiditate.

### 2.3.7.4.3.2. Funcții de corelație multiplă neliniară de ordinul 3 între concentrația Fe dizolvat și parametrii apei.

Pe bază datelor prezentate în tabelele 37, 38 și 39, culese în perioada 2008-2011, au fost identificate funcțiile de corelație multiplă neliniară de ordinul 3 cu 3 parametrii (concentrația Fe dizolvat și alți 2 parametri ai apei).

În tabelul 47 sunt prezentate funcțiile de corelație multiplă neliniară de ordinul 3 cu 3 parametrii (concentrația Fe dizolvat și alți 2 parametri ai apei), identificate pentru locația de monitorizare Baziaș

Tabelul 47. Funcții de corelație multiplă neliniară de ordin 3 cu 3 parametrii la Baziaș.

Locații de monitorizare	Funcția de corelație matematică	deviația	coeficient de corelație
Conc Fe =f (pH, T <sub>a</sub> )	$Fe=1,421e+005-5,674e+004 \cdot pH+639,222 \cdot T_a+7,657e+003 \cdot pH^2+26,321 \cdot T_a^2-278,059 \cdot pH \cdot T_a-347,871 \cdot pH^3+0,027 \cdot T_a^3+25,043 \cdot pH^2 \cdot T_a-3,479 \cdot pH \cdot T_a^2$	99,359	R =0,73
Conc Fe =f (T <sub>a</sub> , Q)	$Fe=236,759+0,794 \cdot T_a-0,12 \cdot Q+0,748 \cdot T_a^2+4,169e-005 \cdot Q^2-0,01 \cdot Q \cdot T_a-6,402e-004 \cdot T_a^3-2,986e-009 \cdot Q^3+1,659e-006 \cdot T_a^2 \cdot Q+8,839e-007 \cdot T_a \cdot Q^2$	96,089	R = 0,75
Conc Fe =f (pH, Q)	$Fe=7,938e+005-2,929e+005 \cdot pH-16,102 \cdot Q+3,594e+004 \cdot pH^2+6,112e-005 \cdot Q^2+4,113 \cdot pH \cdot Q-1,466e+003 \cdot pH^3-2,186e-009 \cdot Q^3-0,265 \cdot pH^2 \cdot Q-2,996e-006 \cdot pH \cdot Q^2$	103,239	R =0,704

În tabelul 48 sunt prezentate funcțiile de corelație multiplă neliniară de ordinul 3 cu 3 parametrii (concentrația Fe dizolvat și alți 2 parametri ai apei), identificate pentru locația de monitorizare Gruia

Tabelul 48. Funcții de corelație multiplă neliniară de ordin 3 cu 3 parametrii la Gruia.

Locații de monitorizare	Funcția de corelație matematică	deviația	coeficient de corelație
Conc Fe=f (T <sub>a</sub> , pH)	$Fe=-2,22e+006-1,266e+004 \cdot T_a+8,847e+005 \cdot pH+34,704 \cdot T_a^2-1,173e+005 \cdot pH^2+3,135e+003 \cdot pH \cdot T_a-0,027 \cdot T_a^3+5,174e+003 \cdot pH^3-4,273 \cdot pH \cdot T_a^2-194,278 \cdot pH^2 \cdot T_a$	110,403	R =0,799
Conc Fe=f (T <sub>a</sub> , Q)	$Fe=-1,33e+003+125,056 \cdot T_a+0,353 \cdot Q-2,743 \cdot T_a^2-1,569e-005 \cdot Q^2-0,028 \cdot Q \cdot T_a+2,389e-003 \cdot T_a^3+6,287e-011 \cdot Q^3+5,118e-004 \cdot T_a^2 \cdot Q+7,35e-007 \cdot T_a \cdot Q^2$	143,301	R = 0,626

- Continuate tabel 48 -

Conc Fe=f (pH, Q)	$Fe = -5,865e+005 + 1,934e+005 \cdot pH + 53,172 \cdot Q - 2,071e+004 \cdot pH^2 - 2,351e-004 \cdot Q^2 - 13,386 \cdot pH \cdot Q + 712,377 \cdot pH^3 - 1,151e-011 \cdot Q^3 + 0,842 \cdot pH^2 \cdot Q + 2,993e-005 \cdot pH \cdot Q^2$	138,391	R = 0,658
----------------------	---	---------	-----------

În tabelul 49 sunt prezentate funcțiile de corelație multiplă neliniară de ordinul 3 cu 3 parametrii ( concentrația Fe dizolvat și alți 2 parametri ai apei ), identificate pentru locația de monitorizare Pristol

Tabelul 49. Funcții de corelație multiplă neliniară de ordin 3 cu 3 parametrii la Pristol

Locații de monitorizare	Funcția de corelație matematică	deviația	coeficient de corelație
Conc Fe=f (pH, T <sub>a</sub> )	$Fe = 1,075e+006 - 3,794e+005 \cdot pH - 2,012e+004 \cdot T_a + 4,45e+004 \cdot pH^2 + 65,492 \cdot T_a^2 + 4,904e+003 \cdot pH \cdot T_a - 1,734e+003 \cdot pH^3 - 0,057 \cdot T_a^3 - 298,975 \cdot pH^2 \cdot T_a - 7,976 \cdot pH \cdot T_a^2$	96,48	R=0,907
Conc Fe=f (T <sub>a</sub> , Q)	$Fe = -79,655 - 67,023 \cdot T_a + 0,215 \cdot Q + 6,042 \cdot T_a^2 - 1,333e-005 \cdot Q^2 - 0,012 \cdot Q \cdot T_a - 0,118 \cdot T_a^3 - 2,063e-010 \cdot Q^3 + 6,515e-005 \cdot T_a^2 \cdot Q + 8,041e-007 \cdot T_a \cdot Q^2$	170,677	R=0,667
Conc Fe=f (pH, Q)	$Fe = 1,387e+006 - 5,912e+005 \cdot pH + 106,413 \cdot Q + 8,212e+004 \cdot pH^2 - 2,006e-003 \cdot Q^2 - 24,218 \cdot pH \cdot Q - 3,74e+003 \cdot pH^3 + 1,003e-008 \cdot Q^3 + 1,376 \cdot pH^2 \cdot Q + 2,317e-004 \cdot pH \cdot Q^2$	149,754	R=0,757

Funcțiile matematice obținute au coeficienți de corelație satisfăcători.

### 2.3.7.5. Rezultate și discuții

Funcțiile de corelație identificate anterior, reprezintă de fapt, modele matematice care descriu dependența concentrației fierului total și a celui dizolvat din apă, funcție de caracteristicile apei curgătoare.

Fierul se găsește în apă sub formă ionică sau sub formă de combinații solubile precum bicarbonații  $[Fe(CO_3H)_2]$  și sărurile ferice sau sub formă insolubilă, ca hidroxid feric. [ 26]

Fierul mai poate fi întâlnit și sub formă coloidală complexat cu substanțe organice și mai puțin sub formă de sulfati, fosfați sau silicați [109]

Fierul dizolvat reprezintă forma ionică sub care acesta se găsește în apă, pe când fierul total este dat de totalitatea combinațiilor chimice solubile sau insolubile ale fierului cu alte elemente prezente în apă .

Modelele matematice prezentate în această lucrare sunt de fapt modele statistice, experimentale și sunt caracteristice doar cursului de suprafață monitorizat.

Aceste modele descriu nu numai gradul de dependență și corelația între parametrii studiați, dar pot fi folosite și ca modele de predicție a concentrației fierului, cunoscând doar valorile parametrilor fizico-chimici ai apei.

Pentru a putea verifica corectitudinea unui astfel de model de predicție, s-a efectuat validarea modelelor .

Aceasta s-a realizat prin (1)compararea concentrației fierului, dată de modelul matematic, cu concentrația fierului măsurată, determinată în laborator, și (2) calcularea erorii absolute a modelului.

Spre exemplificare, s-a ales validarea funcției polinomiale de gradul 3 cu 3 parametrii, prezentată în tabelul 46 și care descrie dependența fierul total de parametrii pH și turbiditate.

S-a ales această funcție întrucât deviația standard a fost de 49.8273 , iar coeficientul de corelație multiplă a avut valoarea cea mai mare 0,9840.

$$Fe = -7.5135e+005 + 2.6755e+005 \cdot pH + 2.5488e+004 \cdot NTU - 6.3786e+003 \cdot pH \cdot NTU - 3.1651e+004 \cdot pH^2 - 7.7593 \cdot NTU^2 + 1.2435e+003 \cdot pH^3 - 0.0054 \cdot NTU^3 + 399.4719 \cdot pH^2 \cdot NTU + 1.0142 \cdot pH \cdot NTU^2 \quad (\text{ec. 62})$$

Setul de date folosit pentru validarea modelului matematic este prezentat în tabelul 50.

Tabelul 50. Date folosite pentru validarea funcției polinomiale de gradul 3,  $Fe=f(pH, NTU)$

Luna	pH	NTU
Ianuarie	7.91	27.40
Februarie	7.85	22.10
Martie	8.14	5.28
Aprilie	8.06	7.66
Mai	7.82	4.79
Iunie	7.75	4.35
Iulie	7.90	3.15
August	7.95	3.90
Septembrie	8.04	3.04
Octombrie	7.88	2.17
Noiembrie	8.01	1.27
Decembrie	8.02	1.28

După introducerea datelor în funcția de corelație multiplă neliniară de gradul 3 cu trei parametrii, descrisă de ec.62, au rezultat valorile din tabelul 51, prezentate comparativ cu valorile măsurate ale concentrației fierului total.

Tabelul 51. Compararea valorilor calculate cu cele măsurate ale conc.Fe total

Valori Experimentale ale Concentrației Fe [ $\mu\text{g} / \text{l}$ ]	Valori ale conc. Fe calculate cu modelul matematic [ $\mu\text{g} / \text{l}$ ]	Eroarea absolută a modelului
830	835	0,59
740	732.4	1,03
150	153.14	2,05
220	223.7	1,65
144	136.7	5,3
112	109.5	2,28
88	88.7	0,78
107	110.8	3,4
80	81.3	1,59
50	56.9	12,12
40	36.7	8,9
38	35.5	7,04

Eroarea absolută a modelului a fost calculată cu formula

$$E = 100 (Y_c - y) / Y_c \quad (\text{ec.63})$$

În care :

$Y_c$  este valoarea calculată pe bază modelului matematic

$y$  este valoarea măsurată

Valorile erorilor modelului au fost cuprinse între 0,59 % - 12,12 %.

Luând în considerare aceste valori, precum și coeficientul de corelație de 0,98, se poate concluziona că modelul matematic descrie foarte bine dependența dintre concentrația fierului și parametrii apei: pH și turbiditate.

Pe de altă parte, analizând coeficienții de corelație ai funcțiilor matematice redate în tabelele 41, 42 și 43, se observă că aceștia au valori mai mari de 0,9.

Coeficienții de corelație multiplă determină gradul de intensitate al legăturii între variabilele independente și cea dependentă, având valori cuprinse între 0 -1.

Pentru un coeficient de corelație cuprins între 0-0,20 se consideră că nu există nicio legătură, între 0,20 - 0,75 există o legătură slabă/medie, iar între 0,75 -0,95 există o legătură puternică. [150]

Pentru valori ale coeficientului de corelație de peste 0,95 există o legătură determinantă, în sensul că variabila independentă determină în totalitate pe cea dependentă. [150]

În toate funcțiile matematice identificate, fie ele liniare sau polinomiale de gradul 2 sau 3, se poate observa prezența și influența factorul turbiditate (NTU) asupra concentrației fierului total din apă .



În absența factorului turbiditate coeficienții de corelație indică o legătură slabă între concentrația totală de fier din apă și ceilalți parametri fizico-chimici, întrucât coeficienții au valori cuprinse între 0.437 pt. Fe = f(durit,conduct) și 0.53 pt. Fe = f(ph, durit) și Fe = f(ph,cond)

De aici putem concluziona că între factorul turbiditate și concentrația fierului din apă există o legătură determinantă.

Explicația fenomenului natural este dată ținând cont și de faptul că turbiditatea se datorează prezenței sub formă coloidală a materiei organice și anorganice din apă .[154]

În continuare vor fi analizate toate funcțiile matematice care descriu corelația dintre **fierul total din apă** și factorul turbiditate:

#### A ) Corelația Fe total cu pH și NTU

Analizând coeficienții R ai funcțiilor matematice obținute se observă că funcția polinomială de gradul 3 (a II-a din tabelul 46) descrie cel mai bine corelația dintre acești parametri.

Valorile coeficienților pH-ului (2.6755e+005) și turbidității (2.5488e+004) din această funcție reflectă legătură puternică a Fe cu pH și NTU.

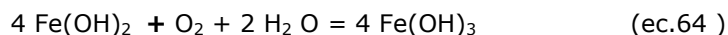
Explicația fenomenului natural privind aceste legături determinante poate fi dată ținând cont de faptul că turbiditatea se datorează prezenței în apă a materiei organice și anorganice sub formă coloidală și a particulelor foarte fine aflate în suspensie, care nu sedimentează în timp.[154]

În apele naturale fierul se găsește atât ca specie liberă Fe<sup>+2</sup> cât și sub formă de chelați cu compuși organici .

Fierul prezent în apă sub formă de specii libere, în condițiile unui pH slab alcalin cum este cel al apelor Dunării, conduce la formarea hidroxizilor și oxo-hidroxizilor de fier.[155]

Acești hidroxizi de fier cât și cei ai metalelor grele în general, se prezintă sub formă de precipitate fine, gelatinoase cum este Zn(OH)<sub>2</sub>, Mn(OH)<sub>2</sub> sau chiar floconoase, cum este cazul Fe(OH)<sub>2</sub> .[26 ; 156]

În prezența oxigenului din apă, Fe(OH)<sub>2</sub> trece în hidroxid trivalent de fier Fe(OH)<sub>3</sub>, un precipitat care tinde să se depoziteze. [26]



Însă în cazul apelor de suprafață cu curenți turbionari puternici cum este cazul fluviului Dunărea, procesul de sedimentare a precipitatelor formate este îngreunat. Prin urmare, precipitatele fine de hidroxizi de fier rămân în suspensie contribuind astfel la creșterea turbidității apei.

În același timp în apele naturale Fe nu se găsește numai sub formă ionică ci se găsește și sub formă de chelați cu compuși organici. Dintre aceștia o pondere însemnată o au acizii humici care conțin predominant grupări COOH și OH capabile să formeze complecși cu ionii de Fe. [157]

La valori mici ale pH-ului ( pH= 4,5) acești complecși de Fe se pot coagula și sedimenta.[ 158].

Însă în condițiile unui pH slab alcalin întâlnit natural în apă, nu se produce coagularea și nici sedimentarea compușilor cu fier. Ei rămân în corpul de apă conducând la creșterea turbidității.

Prin urmare, o creștere a concentrațiilor de fier în apă, la un pH slab alcalin, conduce la creșterea turbidității apei, așa cum se observă și din reprezentările grafice din figurile 95, 99 și 101.

B ) Corelația Fe total cu duritatea (D) și NTU

După analizarea și compararea indicatorilor de adecvanță ale celor 3 funcții matematice identificate, se observă că funcția polinomială de gradul 3 din tabelul 46 descrie cel mai bine corelația dintre fier și parametrii apei duritate și turbiditate.

Valorile coeficienților durității ( +305.9018) și ai turbidității (+14.4081) din această funcție, ca și reprezentarea grafică din fig.6, arată o tendință de creștere a concentrației de fier din apă odată cu creșterea durității și turbidității apei.

Explicația fenomenului real este dată de faptul că duritatea se datorează, în principal, carbonaților de Ca și Mg din apă . În prezența sărurilor de fier din apă , carbonații de Ca și Mg formează carbonatul de fier,  $\text{FeCO}_3$ , un precipitat alb cu structură amorfă. [26 ]

Ținând cont de regimul dinamic de curgere al apei, cât și de condițiile de pH și temperatură, aceste precipitate cu structură amorfă pot contribui la creșterea turbidității apei.

C ) Corelația Fe total cu conductivitatea electrică a apei (EC) și NTU

Analizând coeficienții funcției polinomiale de gradul 3 din tabelul 46, care descrie cel mai bine relația dintre Fe, conductivitate și turbiditate, se poate observa dependența inversă dintre Fe și cei doi parametri studiați.

Explicația fenomenului real constă în faptul că, în condițiile unui pH slab alcalin, conductivitatea electrică a apei se poate datora unui exces de ioni  $\text{OH}^-$  și de metale alcaline.

Ionii metalici sunt componenți esențiali ai apelor naturale. În funcție de condițiile mediului acvatic (pH, potențial de oxido-reducere, prezența liganzilor) ionii metalelor intră în componența unor compuși organici și anorganici. [159]

Fenomenul de încorporare a acestor metale în oxi-hidroxizii de fier prezenți în apă, accentuează procesul de coprecipitare și acumulare a acestor compuși în sedimente. [155], lucru care conduce implicit la o scădere a turbidității apei.

Toate aceste procese sunt direct dependente de pH-ul și temperatura mediului acvatic, dar și de prezența curenților turbionari puternici, cum este cazul fluviului Dunărea.

Concentrația fierului în apele de suprafață este dependentă de temperatură [122], deoarece odată cu creșterea temperaturii, oxizii și carbonații de fier se descompun eliberând oxigenul, respectiv dioxidul de carbon, concomitent cu depunerea compușilor ferici rămași. [160]

Din analiza reprezentărilor grafice ale funcțiilor liniare din fig.95-97, comparativ cu cele ale funcțiilor polinomiale de gradul 2 și 3, reprezentate în figurile 98-100 și 101-103, se observă că alura funcțiilor polinomiale se aseamănă foarte mult cu cea liniară.

Datorită simplității modelului matematic oferit, este preferată utilizarea funcțiilor matematice liniare. [161;162]

Ținând cont, însă, de regimul dinamic, schimbător al fluviului Dunărea și de faptul că cel puțin o legătură dintre variabilele considerate este neliniară, s-a considerat oportună utilizarea metodei corelației multiple neliniare [150].

La fel de bine, însă, graficele funcțiilor liniare ar putea fi folosite ca instrumente de predicție a concentrației fierului total din apă, dacă se ia în considerare faptul că modelele matematice nu trebuie să aibă un grad mare de dificultate, pentru a nu complica inutil descrierea funcționării sistemelor. [97]

Aceeași recomandare este valabilă și pentru funcțiile matematice care descriu comportarea **fierului dizolvat din apă** în funcție de parametri fizico-chimici ai apei pH, debit, temperatura apei și duritate.

Din analiza coeficienților de corelație și ai deviației standard a modelelor matematice prezentate în tabelele nr.44 și 45, se observă că funcțiile polinomiale de gradul 2 descriu cel mai bine comportamentul fierului dizolvat din apă, corelat cu parametrii acesteia.

Valorile mari ale deviațiilor standard se pot datora în mare măsură și erorilor umane, sistematice sau întâmplătoare, reflectate asupra modului de prelevare și analiză a probelor, precum și inexactității transcrierii datelor.

Cea mai bună corelație s-a demonstrat a fi între fierul dizolvat și pH-ul și temperatura apei, în toate cele trei puncte de monitorizare : Baziaș, Gruia și Pristol.

Pentru celelalte corelații, între fierul dizolvat și parametri (debit și temperatura apei) și (pH și debit), coeficienții funcțiilor denotă o legătură satisfăcătoare.

Doar la punctul de monitorizare Baziaș dependența fierului dizolvat funcție de debit, temperatura și pH-ul apei a demonstrat o corelație bună. Acest lucru poate fi datorat, în mare măsură și profilului abrupt al albiei Dunării, care favorizează creșterea vitezei de curgere și de agitare a apei, prin crearea turbioanelor, cu repercursiuni asupra intensificării reacțiilor chimice și de oxido-reducere, cu formare de compuși ferici.[97; 124]

### 2.3.7.6 Concluzii

În studiul prezentat s-a evaluat modul în care concentrația de Fe din apă, fie sub formă dizolvată sau totală, variază în funcție de parametri fizico-chimici din apele de suprafață: debit, temperatura apei, pH, materii în suspensie, duritate, turbiditate, conductivitate electrică.

Pentru descrierea dependenței fierului de acești parametri s-a utilizat metoda matematică a corelației multiple liniare și neliniare.

Comparând valorile tuturor coeficienților de corelație ale funcțiilor matematice obținute, se observă că pentru fierul total din apă valoarea cea mai mare a coeficientului de corelație aparține funcției polinomiale de gradul 3 cu 3 parametri : Fe, pH și turbiditate ( NTU ), ceea ce conduce la concluzia că această funcție descrie cel mai bine corelația dintre concentrația fierului total și parametrii apei.

În cazul fierului dizolvat funcțiile matematice care reflectă cel mai bine comportamentul acestui metal în raport cu caracteristicile apei de suprafață, sunt funcțiile de corelație multiplă neliniară de ordin 2 .

Deși au fost identificate și funcții polinomiale de gradul 3, câțiva coeficienți ai acestora au valori apropiate de zero (ex:  $2,063e-010$ ), ceea ce indică lipsa de importanță a parametrului respectiv al funcției.

Acest lucru a demonstrat faptul că modelele matematice cele mai reprezentative pentru sistemul studiat, nu trebuie să aibă un grad mare de complexitate.

Parametrii față de care Fe dizolvat a demonstrat o dependență mai mare sunt pH, debit și temperatura apei.

De asemenea, s-a observat că între factorul turbiditate și concentrația fierului total din apă există o legătură determinantă.

Modelele matematice reprezentate prin funcțiile matematice obținute, precum și reprezentările lor grafice, pot fi utilizate și ca modele de predicție.

Prin urmare, chiar dacă nu se măsoară direct concentrația fierului, aceasta poate fi calculată prin intermediul acelor funcții matematice identificate, ale căror coeficienți de corelație au valori mai mari de 0,75 .

Din totalul de 28 de funcții matematice identificate pentru descrierea variației concentrației de fier funcție de parametrii apei, 23 de funcții au coeficienți de corelație mai mari de 0,75.

Prin urmare 82 % din aceste modele matematice pot fi folosite pentru aflarea concentrației fierului din apă, cunoscând doar valorile celorlalți parametri ai apei.

Pe bază acestor modele matematice poate fi calculată concentrația fierului cunoscând valorile măsurate direct, în situ, a parametrilor apei de tipul : temperatura, pH, conductivitate, economisind astfel timpul, materialele și energia necesară efectuării analizelor fizico-chimice de laborator, pentru identificarea concentrației fierului.

Pe de altă parte, aceste funcții matematice pot fi folosite de instituțiile abilitate ( Sistemul de gospodărire a apei, unități de administrare a rețelelor de alimentare cu apă, laboratoare) în vederea comparării valorilor măsurate ale concentrațiilor de Fe cu cele calculate pe baza modelelor matematice.

Totodată, pe baza modelelor matematice obținute poate fi estimată concentrația Fe din apă înainte de a se face măsurarea în laborator, fapt care ar permite intervenția din timp asupra procesului tehnologic de potabilizare a apei și reducerea efectelor negative.

Trebuie menționat faptul că aceste modele matematice sunt valabile doar pentru sectorul fluvial luat în studiu.

## CONCLUZII GENERALE

În lucrarea de față a fost acordată o atenție deosebită cunoașterii nivelului actual al problematicei poluării cu metale grele a cursurilor de apă de suprafață.

Prin prisma teoriei sistemelor au fost identificate principalele surse de poluare cu metale grele a apelor curgătoare și au fost elaborate scheme bloc și diagrame privind modul de pătrundere, interconectarea și existența metalelor grele în mediul acvatic .

Prin studiul de caz realizat asupra fluviului Dunărea a fost studiată variația concentrațiilor de metale grele în raport cu parametri fizico-chimici ai apelor naturale și au fost elaborate mai multe modele matematice statistice pentru predicția concentrațiilor acestor poluanți în mediul acvatic, pe baza datelor experimentale culese de-a lungul anilor de studiu doctoral.

Metalele grele sunt cunoscute ca fiind poluanți conservativi ai apelor naturale, datorită faptului că nu se pot descompune sau distruge și pot afecta viața sau dezvoltarea organismelor terestre și acvatice.

Deși în literatura științifică de specialitate există o gamă variată de modele matematice și de produse software consacrate cuantificării emisiilor de metale grele în apă, cu toate acestea, în teza de față nu s-a ales varianta verificării unui astfel de model pentru un anumit sector de râu, ci găsirea unor modele matematice special adaptate cursului de apă studiat, fluviul Dunărea.

Teza de doctorat aduce lumii științifice cercetări originale, bazate pe coroborarea mai multor domenii ale științei: chimie, fizica, matematică statistică, precum și inginerie chimică, ingineria mediului și utilizarea de programe de calcul specifice ca: Microsoft Excell, Statistica 6.0, Matlab 7.0 și MathCad.

Analizând conținutul tezei, se poate concluziona că toate obiectivele propuse au fost îndeplinite, după cum urmează:

### **1. Realizarea unei documentări bibliografice cu privire la caracteristicile fizico-chimice ale apelor curgătoare de suprafață și asupra posibilităților de poluare a acestora cu metale grele. Studiu de caz fluviul Dunărea.**

Acest obiectiv a fost îndeplinit ca urmare a identificării și accesării unui număr mare de surse bibliografice specifice temei abordate.

În prima parte a tezei s-a făcut o trecere în revistă, cuprinzătoare și sistematică a cercetărilor efectuate până în prezent, asupra metalelor grele din apele curgătoare de suprafață, oferind informații utile asupra fenomenelor de poluare a acestora, datorate fie cauzelor naturale, fie numeroaselor activități umane care se fac răspunzătoare de emisia acestor poluanți în apă .

Prin studiul de caz abordat -fluviul Dunărea, s-au pus în evidență cazuri mai vechi, dar și recente, de poluare cu metale grele a celui de-al doilea mare fluviu european, modul în care au variat în timp concentrațiile de metale grele de-a lungul fluviului, precum și numeroasele preocupări ale țărilor europene și organismelor internaționale în privința protejării fluviului Dunărea împotriva poluării cu substanțe periculoase și prioritar periculoase, în care se încadrează și metalele grele.

## **2. Documentare bibliografică asupra tehnicilor de monitorizare a apelor curgătoare de suprafață.**

Acest obiectiv a fost atins prin îmbinarea armonioasă a informațiilor teoretice oferite de literatura științifică de specialitate cu cele practice, oferite de instituțiile competente care se ocupă de monitorizarea apelor curgătoare, punând în evidență atât tehnicile, cât și aparatura de laborator sau de teren, utilizate în activitatea de supraveghere și control a calității apelor de suprafață.

Tot datorită unei documentări bibliografice ample asupra studiului de caz abordat, au fost prezentate succint programele istorice de monitorizare a fluviului Dunărea, dar și Programele internaționale actuale, cu cerințe din ce în ce mai exigente, privind extinderea numărului de indicatori de calitate analizați.

## **3. Sinteza principalelor legi și reglementări naționale europene și internaționale cu privire la indicatorii de calitate ai apelor curgătoare de suprafață.**

Pentru aducerea la îndeplinire a acestui obiectiv a fost derulată o activitate intensă de documentare, ce a avut ca scop identificarea, accesarea și sistematizarea celor mai recente acte normative românești și internaționale, care reglementează activitatea de protecție a mediului și în special a apelor, împotriva poluării cu metale grele.

De asemenea, a fost actualizată lista standardelor românești și europene referitoare la metodele de analiză a parametrilor fizico-chimici ai apelor curgătoare.

Sinteza legislativă prezentată a fost completată și cu o serie de Directive și Convenții internaționale pentru protecția fluviului Dunărea, dar și pentru utilizarea rațională și durabilă a cursurilor de apă transfrontieră, ținând cont de faptul că fluviul Dunărea constituie graniță pentru multe state europene.

## **4. Documentare bibliografică asupra teoriei sistemelor, tehnicilor de modelare matematică, simulare numerică, optimizare și teoria erorilor.**

O preocupare deosebită a fost acordată realizării acestui obiectiv, întrucât în domeniul ingineriei și mai ales al ingineriei chimice, orice activitatea de cercetare științifică este bazată pe utilizarea tehnicilor de modelare matematică și simulare numerică .

Acțiunea de documentare bibliografică a vizat studierea teoriei generale a modelării matematice, a noțiunilor de sistem și a teoriei erorilor, precum și cunoașterea și familiarizarea cu mai multe tipuri de modele matematice.

Un accent deosebit a fost pus pe modelarea statistică, bazată exclusiv pe corelarea datelor experimentale (cu studierea și aplicarea funcțiilor de regresie și corelație matematică din cadrul modelării experimentale), deoarece teza de față avea ca obiectiv, aflarea unor modele experimentale care să exprime într-o formă matematică simplă procesele complexe ce se desfășoară în fluviul Dunărea.

Ținând cont de faptul că pe parcursul cercetării științifice apar, la un moment dat, probleme legate de aproximare și erori, s-a realizat și o documentare bibliografică asupra teoriei erorilor. Astfel au fost însușite și prezentate în teză mai multe tipuri de erori, cât și cauzele apariției acestora. De asemenea, s-a avut în vedere și modalitatea de calcul a parametrilor statistici ( media aritmetică, geometrică și pătratică), a indicatorilor preciziei de măsurare ( eroare standard, eroare probabilă, eroarea absolută, măsura preciziei) și a calității măsurătorilor (eroare relativă , eroare raportată).

## **5. Prezentarea direcțiilor de cercetare abordate în partea experimentală a tezei.**

Acest obiectiv a fost îndeplinit prin prezentarea celor 7 direcții de cercetare abordate în partea experimentală a tezei.

Aceste direcții de cercetare au fost orientate asupra :

- (1) evaluării concentrațiilor de metale grele din apele Dunării, pe sectorul fluvial Baziaș-Gruia-Pristol și compararea cu valorile standard prevăzute în legislația românească;
- (2) studierii dependenței concentrației metalelor grele funcție de parametri fizico-chimici ai apei
- (3) deducerii unei ecuații de bilanț masic pentru emisia și distribuția metalelor grele în apa de suprafață;
- (4) studierii influenței surselor de poluare asupra concentrațiilor de metale grele din apele fluviului Dunărea pe sectorul Moldova Veche-Svinița;
- (5) studierii variației multianuale a concentrațiilor de metale grele din sedimentele fluviului Dunărea de pe sectorul românesc Baziaș-Gruia;
- (6) comparării rezultatelor experimentale obținute la analiza sedimentelor din apele Dunării prin două metode : fluorescența de raze X ( FRX ) și Spectrometria de absorbție atomică ( AAS ) și
- (7) elaborării modelelor matematice statistice pentru caracterizarea variației concentrațiilor de Fe din apă, în funcție de o serie de parametri fizico-chimici ai fluviului Dunărea: debit, temperatura apă, pH, materii în suspensie, duritate, turbiditate, conductivitate electrică.

Toate direcțiile de cercetare au fost urmărite cu atenție și îndeplinite în cadrul acestei teze.

## **6. Descrierea metodelor de lucru, a echipamentelor și aparaturii utilizate la monitorizarea indicatorilor de calitate ai apelor Dunării.**

Îndeplinirea acestui obiectiv s-a realizat prin (1) studierea și prezentarea tuturor metodelor standardizate de analiză folosite în laborator pentru determinarea indicatorilor de calitate ai apei și a concentrațiilor de metale grele din apă, sedimente, plante și pești, (2) familiarizarea cu aparatura de laborator consacrată acestor metode de analiza, (3) fotografierea și prezentarea în teză a instalațiilor și aparaturii de laborator și de teren folosite în scopul realizării părții experimentale a tezei.

Analiza conținutului de metale grele din soluțiile apoase a fost realizată prin metoda spectrometriei de absorbție atomică, iar analiza metalelor grele conținute în sedimente s-a realizat cu ajutorul fluorescenței de raze X

## **7. Realizarea unei baze de date experimentale în urma monitorizării fluviului Dunărea timp de patru ani .**

Acest obiectiv a fost îndeplinit în totalitate prin întocmirea unei bogate baze de date experimentale, obținută fie prin solicitarea pe bază legală a datelor deja existente, privind concentrațiile metalelor grele din apa fluviului Dunărea, fie prin realizarea unor experimente proprii, în ceea ce privește aflarea concentrațiilor de metale grele din sedimentele dunărene.

În teza de față a fost întocmită o bază de date începând cu anul 2008 și până în 2011 inclusiv, dar au fost prelucrate și date experimentale obținute la nivelul anilor 2001-2006.

Baza de date cuprinde valorile indicatorilor de calitate ai apei și concentrațiile metalelor grele din apele și sedimentele recoltate din fluviul Dunărea, din locațiile de prelevare stabilite la : Baziaș, Moldova Veche, Coronini, Svinița, Drobeta Turnu Severin, Gruia și Pristol.

Baza de date astfel creată a fost completată cu informații absolut interesante, privind profilele albiei Dunării din majoritatea locațiilor de prelevare a probelor de apă. Cunoașterea profilelor albiei Dunării s-a dovedit a fi esențială în explicarea proceselor de sedimentare și acumulare a metalelor grele .

### **8. Precizarea parametrilor mășurați și urmărirea influenței valorilor reale ale acestora asupra indicatorilor de calitate urmăriți.**

Acest obiectiv s-a îndeplinit prin :

( 1 ) monitorizarea lunară, de-a lungul celor 4 ani, a parametrilor: temperatura apă (T apă [°C]) ; temperatura aer (T aer [°C]); pH [unit.pH]; debit apă (Q [m<sup>3</sup>/s]); duritate totală (D [°G]); materii în suspensie [mg/l]; cloruri [mg/l]; sulfatați [mg/l]; carbonați [mg/l]; concentrație ( Fe[mg/l]); Mn[μg/l]; Zn[μg/l]; Cu [μg/l]; Cr [μg/l]; Cd [μg/l]; Ni [μg/l] Pb [μg/l]; Hg [μg/l] ; As [μg/l]

(2) monitorizarea zilnică de-a lungul anului 2011 a parametrilor: pH [unit.pH]; NTU ( turbiditate) [mg SiO<sub>2</sub>/l]; Duritate totală [°G]; conductivitate electrică [μS/cm]; concentrație Fier [mg/l]

(3) prelevarea probelor de sedimente din Dunăre în anul 2011 și analizarea conținutului de metale grele : Pb [mg/kg]; As [mg/kg]; Hg [mg/kg]; Zn [mg/kg]; Cu [mg/kg]; Ni [mg/kg]; Co [mg/kg]; Fe [mg/kg]; Mn [mg/kg]; Cr[mg/kg]; Cd [mg/kg]

În urma prelucrării datelor experimentale s-au evidențiat următoarele concluzii :

- apa fluviului Dunărea, în sectorul Baziaș Gruia Pristol se încadrează la categoria a II-a de calitate, corespunzător unei stări chimice bune din punct de vedere al conținutului de metale grele
- nivelul concentrației metalelor grele din apă variază diferit, în raport cu parametrii apei (În general, concentrația metalelor grele scade odată cu creșterea temperaturii- explicabil prin intensificarea proceselor chimice de formare a combinațiilor complexe sau precipitatelor în apă ; o scădere a pH-ului apei conduce la o creștere a concentrației metalelor grele în apă , explicabilă printr-o intensificare a mobilizării acestora din sedimente; creșterea concentrației metalelor odată cu creșterea debitului denotă fie un aport de poluanți adus de afluenții cursului de apă, fie o repunere în suspensie a metalelor grele din sedimente;
- Variația concentrațiilor de metale grele în funcție de anotimp, întrucât în sezonul cald, Fe, alături de Zn și Cd, fiind considerați micronutrienți ai apelor, sunt preluați de plantele subacvatice, în perioada de creștere și dezvoltare a acestora, determinând astfel, scăderea concentrațiilor lor în apă.
- Se constată, în general, o tendință de scădere a concentrațiilor de metale grele din sedimente, justificată prin sistarea multor activități industriale poluatoare. Cu toate acestea, în prezent, concentrațiile de Zn, Cu, Ni și Cr, identificate în sectorul românesc Moldova Veche- Svinița, depășesc limitele admisibile date de standardele românești de calitate chimică pentru sedimente.



**9. Prelucrarea datelor experimentale cu ajutorul metodelor matematice de corelație liniară, respectiv corelație multiplă neliniară de ordinul 2 și 3 cu 2, 3 și chiar 5 parametrii.**

Acest obiectiv a fost îndeplinit prin prelucrarea datelor experimentale cu ajutorul programelor de calcul specifice, în vederea obținerii funcțiilor matematice liniare, redate în tabelul 40 și reprezentate grafic în fig.94-96, precum și a funcțiilor polinomiale de ordin 2 ( prezentate în tabele 20-23 și tabelele 41-45) și de ordin 3 ( prezentate în tabelele 46-49), care descriu dependența concentrațiilor de metale grele de 2, 3 sau chiar alți 4 parametrii ai apei.

Din analiza reprezentărilor grafice ale funcțiilor liniare din fig.94-96, comparativ cu cele ale funcțiilor polinomiale de gradul 2 și 3, reprezentate în figurile 97-99 și 100-102, s-a observat că alura funcțiilor polinomiale se aseamănă foarte mult cu cea liniară.

Ținând cont de faptul că modelele matematice care descriu funcționarea unui proces tehnologic sau a unui fenomen, nu trebuie să fie prea complicate, atunci pot fi alese ca reprezentative funcțiile matematice cele mai simple, pentru care indicatorii de adecvanță ai modelului au valorile cele mai bune.

Pentru descrierea dependenței concentrației metalelor grele funcție de parametrii fizico-chimici ai apelor de suprafață s-a folosit metoda corelației multiple neliniare, întrucât s-a ținut cont de regimul dinamic al fluviului Dunărea și de faptul că cel puțin o legătură dintre variabilele sistemului este neliniară.

**10. Utilizarea unor programe de calcul specifice (Microsoft Excell; STATISTICA 6.0; MATLAB 7.0; MATHCAD) pentru prelucrarea automata a datelor experimentale.**

Îndeplinirea acestui obiectiv s-a realizat prin prelucrarea datelor experimentale cu ajutorul programului STATISTICA 6.0 în vederea obținerii funcțiilor liniare de dependența dintre concentrațiile de metal și parametrii apei, dar și a celor de corelație multiplă neliniară de ordin 2 cu 2 și 3 parametrii; cu programul MathCad pentru funcțiile de corelație multiplă neliniară de ordin 3 cu 4 și 5 parametrii; programul Microsoft Excell pentru sistematizarea datelor experimentale culese și prezentarea sub formă tabelară.

Cu ajutorul tuturor acestor programe a fost posibilă și reprezentarea grafică bidimensională și tridimensională a funcțiilor de dependență găsite.

**11. Determinarea modelelor matematice statistice în regim dinamic.**

Acest obiectiv a fost atins prin elaborarea mai multor modele matematice statistice în regim dinamic, prezentate în :

- tabelele 20; 21; 22 și 23, unde s-au folosit funcții polinomiale de ordin 2 pentru descrierea modului de variație al metalelor grele Fe, Zn, Cu, Cr, Cd și Ni funcție de parametrii apei : debit, temperatura, duritate, pH, dar și în funcție de locația de prelevare.
- tabelele 41-43, în care s-au folosit funcții de corelație multiplă neliniară de ordin 2 pentru descrierea variației în regim dinamic a concentrației Fe total din apă funcție de alți 2, 3 și chiar 4 parametrii ai apei, recoltate din Amonte Drobeta Turnu Severin
- tabelele 46-49, în care s-au folosit funcții polinomiale de ordin 3 cu 3 parametrii, pentru descrierea variației în regim dinamic a conc.Fe total dar și a celui dizolvat, pentru toate locațiile de prelevare: Dr.Tr.Severin,

respectiv Baziaș-Gruia-Pristol.

Aceste modele matematice pot fi folosite pentru calcularea concentrațiilor metalelor grele din apă, doar pe bază cunoașterii valorilor parametrilor apei.

A fost aleasă varianta identificării funcțiilor matematice atât pentru concentrația totală a metalelor (formele metalice legate-combinații chimice) cât și pentru concentrația metalelor dizolvate (formele metalice libere-ioni), deoarece trecerea metalelor din forma ionică în cea a combinațiilor complexe conduce la schimbarea radicală a toxicității metalelor, în sensul că formele chelate sunt mult mai puțin toxice decât ionii liberi.

De aceea este foarte important să se cunoască atât tendința de variație a concentrației totale a metalului din apă, cât și a formei dizolvate.

## **12. Verificarea și testarea modelelor matematice obținute prin calculul indicatorilor de adecvanță.**

Acest obiectiv a fost atins prin efectuarea operațiilor de testare a calității modelelor matematice identificate, prin calcularea indicatorilor de adecvanță :

- dispersia, deviația standard, indicatorul de precizie și coeficientul de corelație, corespunzător tuturor funcțiilor redată în tabelele 20,21,22 și 23
- deviația standard și coeficientul de corelație, corespunzător tuturor funcțiilor prezentate în tabelele 41-49

Pentru a putea verifica corectitudinea acestor modele, s-a recurs la efectuarea operațiunii de validare.

Întrucât au fost obținute foarte multe modele matematice, s-a ales validarea funcției polinomiale de gradul 3 cu 3 parametrii, prezentată în tabelul 46 și care descrie dependența fierului total de parametrii apei: pH și turbiditate.

Aceasta s-a realizat prin compararea concentrației fierului dată de modelul matematic găsit, cu concentrația fierului măsurată, determinată în laborator. A fost calculată eroarea absolută a modelului.

După introducerea datelor în funcția de corelație multiplă neliniară de gradul 3 cu trei parametrii, descrisă de ec.62, au rezultat valorile din tabelul 51, prezentate comparativ cu valorile măsurate ale concentrației fierului total.

Valorile erorilor modelului au fost cuprinse între 0,59 % - 12,12 %.

Luând în considerare aceste valori, precum și coeficientul de corelație de 0,98 se poate concluziona că modelul matematic descrie bine dependența dintre concentrația Fe-ului și parametrii apei pH și turbiditate

## **13. Determinarea unor modele de predicție cu privire la evoluția concentrațiilor de metale grele în apele Dunării, în raport cu sursele de poluare existente, prin prelucrarea datelor experimentale.**

Acest obiectiv a fost îndeplinit, ținând cont de faptul că toate modelele matematice elaborate în urma prelucrării datelor experimentale prezentate în această teză, pot fi considerate și modele de predicție, deoarece ele pot asigura aflarea concentrației metalelor grele la un anumit moment dat și într-o anumită locație.

Modelele matematice prezentate în această teză sunt de fapt modele statistice, verificate experimental și sunt caracteristice doar cursului de suprafață monitorizat, în speță fluviului Dunărea.

**14. Propunerea și alegerea unei strategii naționale în vederea reducerii poluării apelor Dunării cu metale grele.**

Acest obiectiv a fost atins prin înseși rezultatele obținute în cadrul prezentei teze de doctorat.

Prin Directiva Cadru a Apei, ce constituie actul normativ de bază în domeniul protecției surselor de apă, aplicabilă în toate statele europene, se recomandă utilizarea tehnicilor de modelarea matematică în activitatea de prelucrare a datelor de monitorizare și predicție a calității apelor.

În capitolul 1.2.3 al prezentei teze au fost menționate cele mai importante acte normative naționale care transpun Directiva Cadru a Apei.

Prin urmare, cu ajutorul modelelor matematice prezentate în teza de față, se preconizează că se va putea veni în sprijinul multor instituții și factorilor lor de decizie, cu rol în supravegherea, monitorizarea și protejarea surselor de apă. Astfel vor putea fi cunoscute tendințele reale de variație a concentrațiilor de metale grele din apele Dunării, pe sectorul fluvial luat în studiu, și vor putea lua, în timp util, măsurile care se impun.

În cazul poluărilor accidentale pe Dunăre, cu substanțe ce conțin metale grele, modelele matematice statistice elaborate ar putea fi foarte utile în estimarea concentrației acestor poluanți pe tronsonul studiat, câștigând astfel suficient timp pentru organizarea operațiunilor de intervenție necesare limitării poluării, precum și acțiunilor de remediere a zonelor afectate.

## CONTRIBUȚII PERSONALE

Principalele contribuții personale aduse, prin prezenta teză, la studiul proceselor de emisie a metalelor grele în ape curgătoare, sunt:

1. Întocmirea unei baze de date asupra variației în timp a parametrilor fizico-chimici ai apelor Dunării, de la izvoare până la vărsare: pH, temperatură, oxigen dizolvat, alcalinitate, conductivitate electrică, nutrienți și compararea valorilor acestor parametri la nivelul anilor 2001 și 2006 ; ilustrarea grafică cu ajutorul programului Microsoft Excell a datelor comparative obținute.
2. Efectuarea unui studiu amănunțit asupra modului în care au variat în timp concentrațiile de metale grele din apele Dunării, pe toată lungimea fluviului ; întocmirea unei baze de date cu valori comparative ale metalelor grele: Hg, Cd, Ni, Pb, Zn, Cu, Cr, As și Fe, înregistrate la nivelul anilor 2005-2009 ; ilustrarea valorilor obținute prin efectuarea unor reprezentări grafice.
3. Realizarea unei bogate baze de date ce conține informații privind concentrațiile metalelor grele din apele fluviului Dunărea și parametri fizico-chimici ai apei de pe sectorul fluvial Baziaș - Drobeta Turnu Severin – Gruia – Pristol, începând cu anul 2008 și până în 2011 inclusiv
4. Realizarea unei documentări amănunțite asupra numeroaselor activități umane și a fenomenelor naturale potențial generatoare de metale grele în mediul acvatic; identificarea și structurarea logică a acestora; ilustrarea grafică, într-o formă originală, a unei diagrame cauze-efect, în vederea identificării proceselor de emisie care conduc la existența metalelor grele în apele curgătoare de suprafață.
5. Publicarea în calitate de unic autor a unei forme primare, originale a diagramei cauze efect pentru identificarea surselor de emisie a metalelor grele în apele curgătoare de suprafață , sub titlul " Procese de emisie a metalelor grele în ape curgătoare" în volumul A. Nichici-LUCRĂRI ȘTIINȚIFICE, Concepere, Redactare, Comunicare, Editura Politehnica, Timișoara, 2010, paginile 48 - 50.
6. Conceperea și redarea, într-o variantă originală, a unei scheme bloc pentru descrierea interconectării componentelor unui corp de apă de suprafață, precum și a modului de interacțiune dintre acestea, utilizând teoria sistemelor și pornind de la ideea existenței celor 3 tipuri de conexiuni dintre subsistemele aceluiași sistem: conexiune serie, conexiunea paralel și conexiunea în opoziție cu retroacțiune.
7. Realizarea unui experiment inedit, derulat în august 2011 de-a lungul fluviului Dunărea, pe o distanță de 70 km, care a presupus o amplă acțiune de informare; localizarea în teren a zonelor de prelevare; recoltare de probe de apă, sedimente și plante din 4 locații diferite (ca urmare a unei acțiuni de scufundare); pregătirea și analizarea în laborator a probelor prelevate;

urmată de întocmirea unei baze de date cu informații privind nivelul actual al concentrațiilor de metale grele din sedimentele fluviului Dunărea.

8. Deducerea unei ecuații de bilanț masic și elaborarea unui model matematic analogic teoretic pentru emisia și distribuția metalelor grele în apa de suprafață; verificarea ecuației de bilanț și elaborarea unei diagrame cauze-efect pentru Arsen
9. Elaborarea concretă a unui număr de 24 modele matematice statistice ce caracterizează variația concentrațiilor de metale grele: Fe, Zn, Cu, Ni, Cr și Cd funcție de caracteristicile fizico-chimice ale apelor Dunării, de pe sectorul fluvial Baziaș - Gruia
10. Elaborarea concretă a unui număr de 13 modele matematice statistice ce caracterizează variația concentrațiilor Fierului total din apă, funcție de caracteristicile fizico-chimice ale apelor Dunării din sectorul fluvial Drobeta Turnu Severin
11. Elaborarea concretă a unui număr de 15 modele matematice statistice ce caracterizează variația concentrațiilor Fierului dizolvat din apă, funcție de caracteristicile fizico-chimice ale apelor Dunării, de pe sectorul fluvial Baziaș - Gruia - Pristol
12. Identificarea unei legături determinante între concentrația Fe total și turbiditatea apei, pe baza analizării indicatorilor de adecvanță ai modelelor matematice identificate.
13. Studiarea influenței iazurilor de decantare și a batalului de concentrat de cupru, existente în cadrul fostei exploatări miniere Moldova Nouă, asupra variației concentrațiilor de metale grele din sedimentele dunărene, chiar și după 4 ani de la oprirea funcționării acesteia.
14. Determinarea concentrațiilor de metale grele din sedimente, la diferite adâncimi ale fluviului Dunărea (3m, 5m și 8 m) în vederea stabilirii influenței profilului albiei Dunării asupra fenomenului de sedimentare și acumulare a acestora
15. Elaborarea concluziilor cu privire la utilizarea ca modele de predicție a modelelor matematice obținute, în vederea alegerii strategiilor de supraveghere, control și monitorizare a fluviului Dunărea.

## **Bibliografie**

1. BATINAS Razvan Horatiu- Fenomenul de poluare accidentală a apei în bazinul hidrografic al râului Aries, Casa Cărții de Știință, 2003.
2. HAIDUC, I.- Chimia verde și poluanții chimici, Editura Efes, Cluj Napoca, 2006.
3. ZUBCOV, Elena - Metalele și viața, Publicație de Ecologie, Turism și cultură, Revista Natura 2003
4. \*\*\* HG nr.351/2005 aprobarea Programului de eliminare treptată a evacuărilor, emisiilor și pierderilor de substanțe prioritar periculoase
5. PERJU D., GEANTA M., SUTA M., RUSNAC C.- Automatizarea proceselor chimice, Editura Mirton, Timișoara 1998
6. PERJU D., GEANTA M., SUTA M., RUSNAC C. - Automatizarea proceselor chimice, Editura Politehnica, Timișoara, 2005
7. WOINAROISCHY, A., SMIGELSCHI,O. - Ingineria sistemelor și optimizarea proceselor chimice, Editura Didactică și Pedagogică, București 1983
8. SMIGELSCHI, O., WOINAROISCHY, A.- Optimizarea proceselor în industria chimică, Editura Tehnică, București, 1978
9. Alfredo Bermúdez, Luz M. García-García- Mathematical modeling in chemistry. Application to water quality problems, Applied Numerical Mathematics, Volume 62, Issue 4, April 2012, pg.305–327
10. [http://www.icpdr.org/icpdr-pages/river\\_basin.htm](http://www.icpdr.org/icpdr-pages/river_basin.htm), data consultării 10.02.2010
11. ICIM București Secția Mecanica fluidelor și dispersia poluanților, Documentație în vederea obținerii autorizației de mediu la SC Hidroelectrică SA SHEN Porțile de Fier I, Bilanț de Mediu, București 1997
12. Directiva Cadru privind Apa 2000/60/CE
13. \*\*\* Legea nr.265/2006 pentru aprobarea OUG nr.195/2005 privind protecția mediului, cu completările și modificările ulterioare
14. [www.greenagenda.org/eco-aqua/supraf.htm](http://www.greenagenda.org/eco-aqua/supraf.htm), data consultării 11.05.2011
15. \*\*\*Legea Apelor nr.107/2006, cu completările și modificările ulterioare
16. Radu POPA – Modelarea calității apei din râuri, Editura \*H\*G\*A București 1998
17. Aurel VARDUCA - Hidrochimie și poluarea chimică a apelor, Editura \*H\*G\*A București 1997
18. [www.hydrop.pub.ro/pu13.pdf](http://www.hydrop.pub.ro/pu13.pdf), data consultării 28.01.2011
19. A.A. OTITOLU AND K.N. DON-PEDRO - Integrated laboratory and field assessments of heavy metals accumulation in edible periwinkle, *Tympanotonus fuscatus* var *radula* (L.) *Ecotoxicology and Environmental Safety* 57 (2004) pg. 354–362
20. Yujun YI, Zhaoyin WANG, Kang ZHANG, Guoan YU, and Xuehua DUAN- Sediment pollution and its effect on fish through food chain in the Yangtze River, *International Journal of Sediment Research* 23 (2008) pg. 338-347
21. G. BONANNO, R. Lo GIUDICE - Heavy metal bioaccumulation by the organs of *Phragmites australis*(common reed) and their potential use as contamination indicators, *Ecological Indicators* 10 (2010) pg. 639–645;
22. SHIMIN TIAN, ZHAOYIN WANG, HONGXIA SHANG- Study on the Self-purification of Juma River, *Procedia Environmental Sciences* 11 (2011) pg.1328 – 1333
23. CONSTANTINESCU, G.C, ROSCA, I., NEGOIU, M. – Chimie anorganică, Editura Tehnică, București 1986
24. NEGREA Petru- Metale, obținere structură proprietăți, Editura Politehnica Timișoara 2008
25. TRUSCULESCU, M., HUTIU, Gh.- Materialotehnica, vol.IV, Metale și aliaje neferoase, Editura Politehnica Timișoara 2009

26. C.D. NENITESCU – Chimie Generală, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1982
27. Aurel VARDUCA - Monitoringul Integrat al calității apelor, Editura \*H\*G\*A București 1999
28. M. SAEEDI, Sh. DANESHVAR and A. R. KARBASSI - Role of riverine sediment and particulate matter in adsorption of heavy metals, *International Journal of Environmental Science and Technology*, Vol. 1, No. 1, Summer 2004, pp.135-140
29. N. MILENKOVIC, M. DAMJANOVIC, M. RISTIC - Study of Heavy Metal Pollution in Sediments from the Iron Gate (Danube River) Serbia and Montenegro, *Polish Journal of Environmental Studies* Vol. 14, No 6 (2005), pg.781-787
30. PAJEVIĆ, S.\*, IGIĆ, R., KRSTIĆ, B., VUKOV, D., BORISEV, M., NIKOLIĆ, N. - Chemical compositions of aquatic macrophytes from the Danube – role in biomonitoring and bioremediation, *Proceedings of the Balkan scientific conference of biology in Plovdiv (Bulgaria) 2005* pg. 485-498
31. Supanat CHALERMSUPANIMIT – Accumulation of heavy metals in water, sediment and aquatic plants in snakeskin gourami fish raising pond in Amphava district, Samut Songkhram province, Thesis submitted, Mahidol University 2006.
32. Kejian PENG, Chunling LUO, Laiqing LOU, Xiangdong LI, Zhenguo SHEN- Bioaccumulation of heavy metals by the aquatic plants *Potamogeton pectinatus* L. and *Potamogeton malaianus* Miq. and their potential use for contamination indicators and in wastewater treatment, *Science of the Total Environment* 392 (2008) pg. 22-29.
33. OROS, A.N.- Contribuții la cunoașterea consecințelor poluării cu metale grele asupra ecosistemelor marine costiere de la litoralul românesc al Mării Negre, Teză de doctorat, *Ecologie și Protecția mediului*, Universitatea Ovidius Constanța, 2009.
34. LILIANA TEODOROF, CRISTINA NASTASE, IRINA ANUTI - Bioaccumulation of Heavy Metals in Fish from Dobrudja Aquaculture Farm, *REV. CHIM. (București)* ♦ 60♦ Nr. 11 ♦ 2009
35. Monica BUTNARIU, Mircea GOIAN- Metale grele din solurile Banatului și biomonitorizarea lor, Editura Orizonturi Universitare 2005
36. S. ZAFRA-STONE, M.BAGCHI, H.G.PREUSS, D. BAGCHI- Benefits of chromium(III) complexes in animal and human health, *The Nutritional Biochemistry of Chromium(III)* 2007, pg. 183-206
37. Diana Octavia CORMOS – Reabilitarea cursurilor de apă din zonele defavorizate, teză de doctorat, Editura Politehnica Timișoara 2006
38. \*\*\* Ordin nr.163 / 2005 privind aprobarea Reglementării tehnice "Normativ pentru proiectarea construcțiilor și instalațiilor de epurare a apelor uzate orășenești - Partea a IV-a: treapta de epurare avansată a apelor uzate", indicativ NP 107-04.
39. Adina NEGREA, Lavinia LUPA, Mihaela CIOPEC, Cornelia MUNTEAN, Radu LAZAU, Marilena MOTOC - Arsenic Removal from Aqueous Solutions using a Binary Mixed Oxide, *REV. CHIM. (București)* ♦ 61♦ Nr.7 ♦ 2010 pg.691-695
40. Raluca Maria HLIHOR, Maria GAVRILESCU - Removal of some environmentally relevant heavy metals using low-cost natural sorbents, *Environmental Engineering and Management Journal*, March/April 2009, Vol.8, No.2, pg.353-372.
41. Raluca Maria HLIHOR – Procese de sorbție aplicate pentru îndepărtarea metalelor grele din medii contaminate, Teză de doctorat, Universitatea Tehnică, Gh.Asachi, Iași, 2011
42. Lisbeth M. OTTOSEN, Gunvor M. NYSTROM, Pernille E. JENSEN, Arne VILLUMSEN - Electrodialytic extraction of Cd and Cu from sediment from Sisimiut Harbour, Greenland, *Journal of Hazardous Materials* 140 (2007) pg. 271-279.

43. Alexandru OZUNU, Lucrina ȘTEFĂNESCU, Camelia COSTAN, Mirela MICLEAN, Cristina MODOI, Șerban Nicolae VLAD - Surface water pollution generated by mining activities, case study: Aries river middle catchment basin, România, Environmental Engineering and Management Journal, July/August 2009, Vol.8, No.4, pg.809-815
44. P.N.M. SCHIPPERA, L.T.C. BONTENB, A.C.C. PLETTEC, S.W.- Measures to diminish leaching of heavy metals to surface waters from agricultural soils, Desalination 226 (2008) pg.89-96
45. Irina Aurica MARINICA - Cercetări privind impactul activităților miniere asupra calității apei în județul Caraș-Severin, teză de doctorat USAMVB Timișoara, 2010
46. .\*\*\* Ordin nr.31 din 13.01.2006 pentru aprobarea Manualului pentru modernizarea și dezvoltarea Sistemului de Monitoring Integrat al Apelor din România (SMIAR)
47. Asociația Eco Sud Vest România – Natura și agricultura în aria Gârla Mare Salcia, broșura în cadrul Proiectului finanțat de Programul GEF SGP România, 2009
48. Pietro GIOLA, Bruno BASSO, Giovanni PRUNEDDU, Francesco GIUNTA, James W. JONES - Impact of manure and slurry applications on soil nitrate in a maize-triticale rotation: Field study and long term simulation analysis, European Journal of Agronomy, Volume 38, April 2012, pg.43-53
49. www.asro.ro/româna/standard/index.html, data ultimei consultării 05.04.2012.
50. \*\*\* HG 1038/2010 pt modificarea HG 351/2005 aprobarea Programului de eliminare treptată a evacuărilor, emisiilor și pierderilor de substanțe prioritare periculoase
51. I.G. LITTLEWOOD, T.J. MARSH – Annual freshwater river mass loads from Great Britain, 1975-1994: estimation algorithm, database and monitoring network issues, Journal of Hydrology, Volume 304, Issues 1-4, 10 March 2005, pg. 221-237
52. \*\*\* Ordinul MMGA nr.161/2006 pentru aprobarea Normativului privind clasificarea calității apelor de suprafață în vederea stabilirii stării ecologice a corpurilor de apă
53. \*\*\* HG 100/2002 pentru aprobarea Normelor de calitate pe care trebuie să le îndeplinească apele de suprafață utilizate pentru potabilizare și a Normativului privind metodele de măsurare și frecvență de prelevare și analiză a probelor din apele de suprafață destinate producerii de apă potabilă, cu modificările și completările ulterioare.
54. SVETLANA MIHIC, MIRJANA GOLUSIN, MILAN MIHAJLOVIC - Policy and promotion of sustainable inland waterway transport în Europe –Danube River, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volume 15, Issue 4, May 2011, pg. 1801-1809
55. [http://www.mmediu.ro/gospodărirea\\_apelor/fluviul\\_Dunărea/Danube\\_Box.doc](http://www.mmediu.ro/gospodărirea_apelor/fluviul_Dunărea/Danube_Box.doc), data consultării 30.11.2011
56. <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/151250/Danube-River>, data consultării 12.2011
57. Catalin CANCIU -Valea Dunării între Brăila și Pătlașanca, Studiu geomorfologic, București 2008
58. Institutul de Geologie și Geografie al Academiei R.S.România, Geografia văii Dunării românești, București 1969
59. [www.rowater.ro/.../Revista%20presei%20%20octombrie%202011](http://www.rowater.ro/.../Revista%20presei%20%20octombrie%202011), data consultării 20.10.2011
60. [www.ddbra.ro](http://www.ddbra.ro), data consultării 20.11.2011
61. ICIM București, Secția de Inginerie și Protecția Mediului, Bilanț de Mediu nivel II în vederea obținerii autorizației de mediu la SC Hidroelectrică SA SHEN Porțile de Fier II., București 2004



62. \*\*\* Agenția pentru Protecția Mediului Mehedinți - Raport anual de mediu , 2011
63. Svetlana Mihica, Mirjana Golusinb, Milan Mihajlovic- Policy and promotion of sustainable inland waterway transport in Europe – Danube River, Renewable and Sustainable Energy Reviews Volume 15, Issue 4, May 2011, pg.1801–1809
64. [http://www.mmediu.ro/vechi/departament\\_ape/fluviul\\_Dunărea/acțiuni\\_poluare.htm](http://www.mmediu.ro/vechi/departament_ape/fluviul_Dunărea/acțiuni_poluare.htm), data consultării 05.11.2011
65. <http://www.ecomagazin.ro/2000-de-tone-de-minereu-de-fier-au-ajuns-in-Dunăre/>, data consultării 20.11.2011
66. <http://www.icpdr.org/icpdr-pages/tnmn.htm>, data consultării 12.02.2010
67. Joint Danube Survey 2 – Final Scientific Report, Internațional Commission for the Protection of the Danube River ( ICPDR) 2008
68. [www.hydrop.pub.ro/vion\\_cap15.pdf](http://www.hydrop.pub.ro/vion_cap15.pdf), data consultării 17.02.2012
69. A.M. ASSIRY, M.H. GAILY, M. ALSAMEE, A. SARIFUDIN- Electrică conductivity of seawater during ohmic heating, Desalination, Volume 260, Issues 1–3, 30 September 2010, pg. 9–17
70. [www.unimed.ro/ghid%20UE.pdf](http://www.unimed.ro/ghid%20UE.pdf), data consultării 08.04.2012
71. <http://www.calitateaer.ro/parametri.php>, data consultării 27.11.2011
72. [www.anpm.ro/.../Capitolul%209%20-%20Presiuni%20asupra%20me...](http://www.anpm.ro/.../Capitolul%209%20-%20Presiuni%20asupra%20me...), data consultării 19.02.2012
73. Alexandru NICHICI – Lucrări științifice, concepere, redactare, comunicare, Editura Politehnica, Timișoara, 2010 [studiu de caz **Marilena FAIER CRIVINEANU** "Procese de emisie a metalelor grele în ape curgătoare", paginile 48 - 50.]
74. Nicoleta ANITAI, Cristina GHINET – Skarnele din România, GEO-ECO-MARINA 14/2008 – supliment nr.1 Științele Pământului, Cunoaștere și Mediu – Sesiune anuală de comunicări științifice, <http://www.geoecomar.ro/website/publicatii/supliment2008/15.pdf>, data consultării 03. 12. 2011
75. LIANG NING, YANG LIYUAN, DAI JIRUI, PANG XUGUI - Heavy Metal Pollution în surface water of Linglong Gold Mining Area, China, Procedia Environmental Sciences Volume 10, Part A, 2011, pg. 914–917
76. **Marilena FAIER CRIVINEANU**, Delia PERJU, Gabriela Alina DUMITREL – Study of heavy metals emission processes în water – Development of theoretical analogue mathematical model for heavy metals distribuțion in rivers, Second Internațional Conference on Chemistry and Chemical Engeneering, Timișoara, 27-29 May 2010
77. [www.ghidulprimariilor.ro/](http://www.ghidulprimariilor.ro/), data consultării 09.04.2012
78. \*\*\* Raportul E-PRTR pentru anul 2009 al Agenției pentru Protecția Mediului Mehedinți
79. \*\*\* Deformația sumară a albiei Dunării în sectorul Baraj-Gura Nerei, în perioada 1997-2006, Sistemul Hidroenergetic și de Navigație Porțile de Fier
80. ICIM București, Secția de Inginerie și Protecția Mediului, Bilanț de Mediu nivel II în vederea obținerii autorizației de mediu la SC Hidroelectrica SA SHEN Porțile de Fier I., București 2004
81. CRISTEA, M, AGACHI, S.- Elemente de teoria sistemelor, Editura Risoprint, Cluj Napoca 2002
82. DRAGOMIR, T. L. - Elemente de teoria sistemelor, partea I, Timișoara, Editura Politehnica 2004
83. TODINCA, T., Delia Perju, Suta, M.- Optimizări în industria chimică, Editura Mirton, Timișoara 1993

84. SAVII, G., LUCHIN, M.- Modelare și simulare, Editura Eurostampa Timișoara 2000
85. SAVII G.- Elemente de calculatoare și programare; litografia Institutului Politehnic Traian Vuia Timișoara 1980
86. <http://www.scribd.com/doc/58376293/Sist-cu-param-conc>, data consultării 23.04.2012
87. <http://www.scribube.com/stiinta/matematică/Cercetarea-experimentală-reali512315119.php>, data consultării 24.04.2012
88. TODINCA, T., GEANTA, M. - Modelarea și simularea proceselor chimice. Aplicații în Matlab, Editura Politehnica Timișoara, 1999
89. PERJU, D., TODINCA, T., Automatizarea proceselor chimice [curs chimie], Universitatea Politehnică Timișoara, Facultatea de Chimie Industrială, 1995
90. Nasta TANASESCU, Modelare matematică și simulare numerică a proceselor tehnologice din industria alimentară, Editura Matrix Rombuc 2000
91. WOINAROSCHY, A., Mihaela MIHAI, Raluca ISOPESCU-Optimizarea proceselor din industria chimică, exemple și aplicații, Editura Tehnica, București 1990
92. Nazish HODA, SATYANARAYANA V. SUGGALA, PRASHANT K. BHATTACHARYA Pervaporation of hydrazine-water through hollow fiber module: Modeling and simulation, Computers & Chemical Engineering Volume 30, Issue 2, 15 December 2005, pg. 202-214
93. George UNGUREANU-modelare și simulare economica, USAMV, Facultatea de Agricultură, <http://www.scribd.com/doc/57154877/Modelare-Si-Simulare-Ec-Ungureanu>, data consultării 08.12.2011
94. NEAGU, C., IONITA, C. - Rețele neuronale. Teorie și aplicații în modelarea și simularea proceselor și sistemelor de producție, Editura Matrix Rom, București, 2004
95. Gheorghita JINESCU, Daniela LAVRIC, **Marilena CRIVINEANU** - Studiul experimental privind transferul termic într-un schimbător de căldură de mare compactitate, Revista de Chimie, București, 45, nr.7, 1994, pg. 588-595
96. Elisabeta Cristina ANI - Modelarea transportului poluanților în râuri: abordare din perspectiva ingineriei de proces, Teză de doctorat 2010, Universitatea Babeș Bolyai Cluj Napoca
97. **Marilena FAIER CRIVINEANU**, Delia PERJU, Gabriela-Alina DUMITREL, Dana SILAGHI PERJU- Modele matematice care descriu emisia și distribuția metalelor grele în cursuri de apă de suprafață, REV. CHIM. (Bucharest) ♦63♦ No.4♦ 2012, p.435-439
98. Anne OLTMANN, Ulrike SCHERER & Stephan FUCHS -Quantification of heavy metal emissions into the river systems of Baden-Wuerttemberg (Germany), Diffuse Pollution Conference Dublîn 2003 12B Regulatory Framework:p.12-32
99. [www.scribube.com/.../NOJIUNI-DE-TEORIA-ERORILOR21325.php](http://www.scribube.com/.../NOJIUNI-DE-TEORIA-ERORILOR21325.php), data consultării 03.04.2012
100. Raul-Ciprian MOLDOVAN, Îmbunătățirea performanțelor funcționale ale microdebitmetrelor electrotermice utilizând metode de modelare matematică și simulare numerică, Teză de doctorat, 2008, Universitatea Politehnica Timișoara.
101. WILLIAM MENDENHALL, JAMES REINMUTH, ROBERT BEAVER, DALE DUHAN - Statistics for Management and Economics, Duxbury Press, Boston, 1986
102. C.D.NENITESCU, Viorica IOAN- Manualul inginerului chimist; Vol. 1, Editura Tehnică, București, 1972
103. LASCU Mihaela - Metode analogice și numerice de măsurare a mărimilor electrice; Editura Politehnica, Timișoara, 2000
104. <http://www.scribube.com/tehnica-mecanica/ERORI-DE-MĂSURARE93991.php>, data consultării 12.04.2012

105. <http://www.scribd.com/doc/47406572/erori-de-măsurare>, data consultării 13.04.2012
106. [www.rowater.ro/lists/Laboratoare/Allitems.aspx](http://www.rowater.ro/lists/Laboratoare/Allitems.aspx), data consultării 16.02.2012
107. \*\*\* Manual de utilizare pH/termo-metru impermeabil cu domeniu extins HANNA Instruments
108. \*\*\*SR ISO 6059/2008 Calitatea apei-determinarea sumei de Ca și Mg. Metoda titrimetrică cu EDTA
- 109.E.H. IVANOVA- Atomic Absorption Spectrometry - Principles and Instrumentation, Encyclopedia of Analytical Science (Second Edition), 2005, pg.49-156
- 110.<http://www.chimiamediului.ro/2009/06/11/spectrometria-de-absorbție-atomică/>,data consultării 15.02.2012
111. DAIANE P.C. QUADROS, MARTINHO RAU, MUHAMMAD IDREES,EDUARDO S. CHAVES, ADILSON J. CURTIUS,DANIEL L.G. BORGES - A simple and fast procedure for the determination of Al, Cu, Fe and Mn in biodiesel using high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy,Volume 66, Issue 5, May 2011, pg. 373-377
112. Lorentz JANTSCHI-Chimie Fizica. Analize chimice și instrumentale, Editura Academic Direct, 2004, <http://www.scribd.com/doc/37948791/ACI>, data consultării 07.11.2011
113. S. TEJEDAA, G. ZARAZÚAA, P. ÁVILA-PÉREZA, L. CARAPIA-MORALES, T. MARTÍNEZC -Total reflection X-rayfluorescence spectrometric determination of elements in water hyacinth from the Lerma River, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy Volume 65, Issue 6, June 2010, pg. 483-488
- 114.<http://www.scribd.com/doc/50147427/SPECTROMETRIE-DE-FLUORESCENȚA-RAZE-X>, data consultării 05.02.2012
115. <http://www.ivb.ro/biologie/radio/icp-ms.pdf>, data consultării 07.02.2012
116. [http://en.wikipedia.org/wiki/Inductively\\_coupled\\_plasma\\_mass\\_spectrometry](http://en.wikipedia.org/wiki/Inductively_coupled_plasma_mass_spectrometry) 10.03.2012
117. William MAHERA, Frank KRIKOWAA, Michael ELLWOODB, Simon FOSTERA, Rajani JAGTAPĂ , George RABER - Overview of hyphenated techniques using an ICP-MS detector with an emphasis on extraction techniques for measurement of metalloids by HPLC-ICPMS, Microchemical Journal Available online 6 April 2012, în Press,
118. \*\*\* Baza de date a Administrației Naționale Apele Române - Sistemul de Gospodărire al Apelor Mehedinți ( SGA MH).
119. Eugenia HARJA- Curs econometrie Universitatea Vasile Alecsandri din Bacău, 2010-[www.scribd.com/doc/54938625/20/METODA-CORELAȚIEI](http://www.scribd.com/doc/54938625/20/METODA-CORELAȚIEI), data consultării 04.11.2011
120. Marius IOSIFESCU, Costache MOINEAGU, Vladimir TREBICI, Emiliană URSIANU- Mica enciclopedie de statistică, Editura științifică și enciclopedică, București, 1985
121. **Marilena FAIER CRIVINEANU**, Gabriela Alina DUMITREL, Delia PERJU - Statistical mathematical models of heavy metals concentration variation for rivers. Case study Danube river in Baziaș Gruia river district, second Internațional Conference on Chemistry and Chemical Engeneering, Timișoara, 27-29 may 2010
122. **Marilena FAIER CRIVINEANU**, Gabriela Alina DUMITREL, Delia PERJU - Experimental Modeling of Heavy Metals Concentrațion Distribution in Rivers, Buletinul Stiintific al Universității Politehnica Timișoara, România, Seria Chimie și Ingineria Mediului, vol.56 (70),1, 2011

123. ŽIVORAD VUKOVIĆ, DUBRAVKA VUKOVIĆ, MIRJANA RADENKOVIĆ, SRBOLJUB STANKOVIĆ - A new approach to the analysis of the accumulation and enrichment of heavy metals in the Danube River sediment along the Iron Gate reservoir in Serbia *Journal Serbian Chemical Society* 77 (3) 381-392 (2012)
124. M.MATACHE, C. PATROESCU, IULIA PATROESCU - Evoluția concentrațiilor de metale grele în sedimente acvifere dunărene pe tronsonul Baziaș-Portițele de Fier I, *Rev Chim București* 53 nr.9, 623-626(2002)
125. PERJU, D., PARLEA, H., BRUSTUREAN, G.-A., SILAGHI-PERJU, D., MARINESCU S., *Revista de Chimie București*, **59**, no.10, 2008, p.1112
126. BRUSTUREAN, G.-A., TODINCA, T., PERJU, D., CARRE, J., RUSNAC, C., *Revista de Chimie, România*, **58**, nr. 12, 2007, p.1268
127. SCHAEFFER, R., FRANCESCONI, K.A., KIENZL, N., SOEROES, C., FODOR, P., VÁRADI, L., RAML, R., GOESSLER, W., KUEHNELT, D., *Talanța*, **69**, no.4, 2006, p.856
128. PAJEVIĆ, S., KEVREŠAN, Ž., RADULOVIC, S., RADNOVIĆ, D., VUČKOVIĆ, M., MATAVULJ, M., *ÎȘIRR 2003, Annals Of Faculty Engineering Hunedoara*, 2003, p.95.
129. PAJEVIĆ, S., MATAVULJ, M., BORIŠEV, M., ILIĆ, P., KRSTIĆ, B., In: *Proceedings 36th International Conference of IAD, Austrian Committee DanubeResearch / IAD, Vienna, 2006*, p. 382
130. FLOAREA, O., JINESCU, GH., VASILESCU, P., BALABAN, C., DIMA, R., *Operații și utilaje în industria chimică, Probleme, Editura Didactică și Pedagogică, București*, 1980
131. \*\*\* google earth, image 2011 Digital globe, data consultării 12.09.2011
132. **Marilena FAIER CRIVINEANU**, Delia PERJU, Gabriela Alina DUMITREL - Mathematical models that describe the emission and the distribution of the heavy metals in surface waters, *Zilele Academice Timișene*, 26-27 mai 2011, editia a XII-a
133. \*\*\* Situația producțiilor de pește pentru consum, pe categorii de bazine piscicole, în anul 2007, *Agenția Națională de Pescuit și Acvacultură București-Filiala Timiș*.
134. HELIOS RYBICKA, E., ADAMIEC, E., ALEKSANDER-KWATERCZAK, U., *Distribuția de trace metale în sistemul râului Odra: Materii suspendate în apă și sedimente*, *Limnologica - Ecology and Management of Inland Waters* Volume 35, Issue 3, 15 September 2005, Pages 185-198
135. Traian SAVULESCU și colaboratorii - *Flora Republicii Populare Române*, Editura Academiei Republicii Populare Române, București 1955
136. Georg A. JANAUER, Udo SCHMIDT-MUMM, Brigitte SCHMIDT- Aquatic macrophytes and water current velocity in the Danube River, *Ecological Engineering* Volume 36, Issue 9, September 2010, Pages 1138-1145
137. [www.scribd.com/doc/62208299/CHIMIA-APELOR-NATURALE-1](http://www.scribd.com/doc/62208299/CHIMIA-APELOR-NATURALE-1), data consultării 17.12.2011
138. STEFANESCU, IA; GAVRILA, L; MOCANU, RD; OLARIU, RI; ARSENE, C, *Bioremediation Perspective of Bacillus Megaterium Towards Heavy Metals în Environments Enriched with Phosphogypsum*, *Revista de Chimie*, 62 (2), pp. 245-249, 2011
139. UPT-Facultatea de Chimie Industrială și Protecția Mediului -Raport de amplasament al instalației integrate de mediu - SC MOLDOMIN SA Moldova Nouă, 2006
140. N.MILENKOVIC, M.DANJANOVIC, M.RISTIC - Study of heavy metal pollution în sediments from the Iron Gate (Danube River) Serbia and Montenegro, *Polish Journal of Environment Studies*, vol.14. No.6(2005), 781-787
141. Laura GOLOSIE, Daiana BALIGA, Adina NEGREA, Marilena MOTOC, Corina SAMOILA, Mariana ANGHEL - *REV. CHIM. (Bucharest)* ♦ 62♦ No. 12 ♦ 2011,pg.1199

142. **Marilena FAIER CRIVINEANU**, Gabriela Alina DUMITREL, Dana SILAGHI PERJU, Cosmin JINESCU, Adina NEGREA - Influența factorilor de mediu asupra dinamicii sedimentării metalelor grele în apele de suprafață, REV. CHIM. (Bucharest) ♦ 63 ♦ No.10 ♦ 2012, în publicare
143. \*\*\* Deformația sumară a albiei Dunării, în perioada 2006-2010, SC Hidroelectrică SA, Sistemul Hidroenergetic și de Navigație Porțile de Fier
144. [www.apapura.ro/2010/02/efectele-poluării-apei-boli.html](http://www.apapura.ro/2010/02/efectele-poluării-apei-boli.html); data consultării 18.12.2011
- 145.\*\*\* SR ISO 10523/2009 privind Calitatea apei-Determinarea pH-ului
- 146.\*\*\* SR EN 27888/1997 - Calitatea apei-Determinarea conductivității electrice
- 147.\*\*\* SR ISO 7027/2001 - Calitatea apei- Determinarea turbidității
- 148.\*\*\* SR ISO 6332/1996 Calitatea apei-determinarea conținutului de fier - Metoda spectrometrică cu 1,10 fenantrolină
- 149.\*\*\* Baza de date a SC SECOM SA, administratorul rețelelor de alimentare cu apă a municipiului Dr.Tr.Severin
150. Eugenia HARJA- Statistică și econometrie, Editura Alma Mater a Universității din Bacău, 2009
151. Emilia PETRIȘOR -Probabilități și statistică, Editura Politehnică Timișoara, 2001
- 152.<http://www.scribube.com/stiinta/fizica/Regresia-multiplă64684.php>, data consultării 02.02.2012
153. D. SILAGHI-PERJU, D.PERJU, H.PÎRLEA, G.A. DUMITREL, L. DRAGHICI : Dispersion Modelling of Nitrogen Dioxide Coming from Timișoara Thermal Power Plants; Buletin Științific al Univ. Politehnica din Timișoara, Seria Chimie și Ingineria Mediului, Vol.54(68), 1, 2009, pg.37
154. J.U. GROBBELAAR- Turbidity, Encyclopedia of Inland Waters, 2009, Pages 699-704
155. D.G.Vasile, E. Mihaila & M.Nicolau, Studies on the Efficiency of Extraction of Mobile Species of Heavy Metals from Sediments Using BCR-701 as Certified Reference Material, Rev Chim (Bucharest), 57 no. (9), 2006, p.967-972
156. D.B. Kleja, W.J. Joris van Schaik, I. Persson, J. P. Gustafsson- Characterization of iron în floating surface films of some natural waters using EXAFS, Chemical Geology, Volumes 326-327, 2012 , p.19-26
157. M. Khraisheh, M.A. AL-Ghouti, C.A. Stanford, The application of iron coated activated alumina, ferric oxihydroxide and granular activated carbon in removing humic substances from water and wastewater: Column studies, Chemical Engineering Journal, Volume 161, Issues 1-2, 2010, p. 114-121
158. E Lefebvre, B Legube - Iron(iii) coagulation of humic substances extracted from surface waters: effect of pH and humic substances concentration, Water Research, Volume 24, Issue 5, 1990, p. 591-606.
159. <http://www.scribd.com/doc/62208299/CHIMIA-APELOR-NATURALE-1> (data accesării site-ului 17.02.2012)
160. MATTHEW P. HURSTA, ANA M. AGUILAR-ISLASB, KENNETH W. BRULANDC- Iron în the southeastern Bering Sea: Elevated leachable particulate Fe in shelf bottom waters as an important source for surfacewaters, Continental Shelf Research, Volume 30, Issue 5, 30 March 2010, Pages 467-480
161. IVAN ŽIVADINOVIĆ, KONSTANJIN ILIJEVIĆ, IVAN GRŽETIĆ and ALEKSANDAR POPOVIĆ - Long-term changes in the eco-chemical status of the Danube River în the region of Serbia, *J. Serb. Chem. Soc.* 75 (8) 1125-1148 (2010)
- 162.M.Āurlin, A.Bevetek,Z.Lepajiæ, B.Deveriaæ Meštroviaæ i Ÿ.Kurtanjek- Modeliranje procesa biološke obrade otpadne vode na komunalnom uređaju grada Velika Gorica Kem. Ind. 57 (2) 59-67 (2008)

163. **Marilena FAIER CRIVINEANU**, Dana SILAGHI PERJU, Gabriela Alina DUMITREL-Mathematical Models Describing the Influence of Surface Waters Physico-Chemical Properties on Iron Concentration, Buletinul Stiintific al Universității Politehnica Timișoara, România, Seria Chimie și Ingineria Mediului, in curs de publicare