

MINISTERUL EDUCATIEI ȘI CERCETĂRII



UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN BUCUREȘTI
FACULTATEA DE CHIMIE APLICATĂ ȘI ȘTIINȚA MATERIALELOR
DEPARTAMENTUL DE CHIMIE ANORGANICĂ, CHIMIE FIZICĂ ȘI ELECTROCHIMIE

Nr. Decizie Senat 580 din 25.09.2020

TEZĂ DE DOCTORAT

Evoluția principalilor parametri fizico-chimici de calitate a apei din Dunăre pe teritoriul României în perioada 1996-2017

REZUMAT

Conducător științific:
Prof. Dr. Ing. Olga IULIAN

Autor:
Ing. Rodica-Mihaela FRÎNCU

COMISIA DE DOCTORAT

Președinte	Prof. dr. ing. Daniela Cristina BERGER	de la	Universitatea Politehnica din București
Coordonator de Doctorat	Prof. Dr. Ing. Olga IULIAN	de la	Universitatea Politehnica din București
Referent	Dr.ing. Blaziu Carol LEHR	de la	INCD ECOIND București
Referent	Dr. chim. Irina FIERĂSCU	de la	INCDCP- ICECHIM București
Referent	Prof. dr. ing. Raluca Daniela ISOPESCU	de la	Universitatea Politehnica din București

București
2020

Cuprins

INTRODUCERE	6
PARTEA I. CONSIDERAȚII TEORETICE ȘI LITERATURĂ	10
CAPITOLUL 1. Parametrii de calitate a apei	11
1.1. Generalități	11
1.2. Parametrii hidromorfologici	13
1.2.1. Parametrii hidrologici	13
1.2.2. Parametrii morfologici	13
1.2.3. Parametrii organoleptici	13
1.3. Parametrii fizici	14
1.3.1. Temperatura apei	14
1.3.2. pH	14
1.4. Parametrii chimici	14
1.4.1. Regimul oxigenului	14
1.4.1.1. Oxigen dizolvat	14
1.4.1.2. Saturația oxigenului	15
1.4.1.3. Oxidabilitatea substanțelor organice din ape	15
1.4.2. Nutrienți	18
1.4.2.1. Azot	18
1.4.2.2. Fosfor	20
1.4.2.3. Clorofila "a"	22
1.5. Parametrii biologici	22
1.6. Substanțe periculoase și substanțe prioritar periculoase	23
1.7. Principalele surse de poluare a apelor	23
1.7.1. Surse naturale de poluare	24
1.7.2. Surse artificiale de poluare	25
1.7.3. Măsuri de prevenire și combatere a poluării apelor de suprafață	28
Capitolul 2. Metode de prelucrare a datelor	30
2.1. Noțiuni de bază în statistică	31
2.2. Statistica descriptivă	31
2.2.1. Indicatori statistici	31
2.2.2. Reprezentarea grafică a datelor	34
2.3. Statistica inferențială	36
2.3.1. Testarea ipotezelor statistice	36
2.3.2. Testul t	38
2.3.3. Testul F	39
2.3.4. Analiza dispersională ANOVA	39
2.3.5. Analiza de corelare	40
2.3.5.1. Testul de corelare Pearson	40
2.3.5.2. Testul de corelare Spearman în funcție de ordin	41
2.4. Analiza multivariată a datelor	41

2.4.1. Analiza Componentelor Principale	42
2.4.2. Analiza factorială multiplă	43
2.5. Indicele de Calitate a Apei	44
Capitolul 3. Stadiul cunoașterii	46
3.1. Studii hidromorfologice	46
3.2. Studii referitoare la parametri fizico-chimici	47
3.3. Studii referitoare la parametri biologici și microbiologici	49
3.4. Studii referitoare la substanțe periculoase și micropoluanți	50
3.5. Analize complexe, indici de poluare, poluări accidentale	51
3.6. Cooperare internațională, monitorizare și elaborarea de politici comune	53
PARTEA II. METODICA EXPERIMENTALĂ ȘI CONTRIBUȚII PROPRII	54
Capitolul 4. Metodica experimentală	55
4.1. Aria de studiu	55
4.2. Datele de monitorizare	59
4.3. Prelucrarea și analiza statistică a datelor	60
Capitolul 5. Evoluția parametrilor de calitate a apei în perioada 1996-2017	63
5.1. Debit, regim termic și acidifiere	65
5.1.1. Debit	65
5.1.2. Temperatura apei	69
5.1.3. pH	72
5.2. Regimul oxigenului	75
5.2.1. Oxigen dizolvat	76
5.2.2. Saturația oxigenului dizolvat	78
5.2.3. Consumul Biochimic de Oxigen (CBO ₅)	82
5.2.4. Consumul Chimic de Oxigen (CCO-Mn)	85
5.2.5. Consumul Chimic de Oxigen (CCO-Cr)	88
5.3. Poluarea cu Nutrienți	91
5.3.1. Azot	91
5.3.1.1. Amoniu (N-NH ₄ ⁺)	91
5.3.1.2. Azotați (N - NO ₂ ⁻)	94
5.3.1.3. Azotați (N - NO ₃ ⁻)	97
5.3.1.4. Azot total (N)	100
5.3.2. Fosfor	103
5.3.2.1. Ortofosfați solubili (P - PO ₄ ³⁻)	103
5.3.2.2. Fosfor total (P)	106
Concluzii	109
Capitolul 6. Analiza multivariată a parametrilor de calitate a apei în perioada 1996-2017 și Indicele de Calitate a Apei	113
6.1. Analiza multivariată a parametrilor de calitate a apei pentru valorile medii anuale din perioada 1996-2017	114
6.1.1. Analiza Componentelor Principale (PCA)	115
6.1.2. Analiza factorială multiplă a valorilor medii anuale	118
6.2. Indicele de Calitate a Apei	120
6.2.1. Calculul	121
6.2.2. Evoluția în timp la stațiile analizate în perioada 1996-2017	128
6.2.3. Analiza componentelor principale (PCA) și analiza factorială multiplă pentru indicii parțiali	129

Concluzii.....	131
Capitolul 7. Analiza concentrației nutrienților în râul Dâmbovița în perioada 2010-2015	133
7.1. Azotul.....	135
7.1.1. Amoniu ($N-NH_4^+$).....	135
7.1.2. Azotiji ($N-NO_2$).....	136
7.1.3. Azotați ($N-NO_3$).....	137
7.1.4. Azot total (N).....	138
7.2. Fosforul	139
7.2.1. Ortofosfați solubili ($P-PO_4^{3-}$).....	139
7.2.2. Fosfor Total (P).....	140
7.3. Analiza multivariată a datelor	141
7.3.1. Analiza componentelor principale (PCA).....	141
7.3.2. Analiza factorială multiplă	142
Concluzii.....	144
Concluzii Generale	147
Bibliografie	153

INTRODUCERE

Dunărea este al doilea fluviu ca lungime din Europa, parcurgând 2858 km de la izvoare, din munții Pădurea Neagră, Germania, până la vărsarea în Marea Neagră. Dunărea străbate 10 țări, dar colectează ape de pe o suprafață mult mai mare, bazinul său hidrografic având o suprafață de peste 800.000 km² și o populație de 81 milioane de locuitori, incluzând teritoriile din 19 țări (Albania, Austria, Bosnia și Herțegovina, Bulgaria, Croația, Elveția, Germania, Italia, Macedonia, Moldova, Muntenegru, Polonia, Republica Cehă, România, Serbia, Slovacia, Slovenia, Ucraina și Ungaria) [1]. Dintre acestea, teritoriile din România ocupă procentul cel mai mare din suprafața bazinului hidrografic al Dunării, respectiv 29%.

Fluviul joacă un rol important în viața celor ce locuiesc în apropierea sa, iar activitățile umane au un impact semnificativ asupra calității apei și asupra ecosistemului acvatic. Deversările de poluanți în apele Dunării provin în principal din ape uzate menajere și industriale, minerit, agricultură și creșterea animalelor. Controlul poluării Dunării necesită o cooperare strânsă la nivel internațional între țările situate în bazinul fluviului, cu atât mai mult cu cât acesta reprezintă o sursă de apă potabilă pentru numeroase comunități [2].

În ultimele decenii, mai ales după intensificarea colaborării între statele riverane ale Dunării, dintre care unele sunt membre ale Uniunii Europene, au fost luate măsuri de reducere a poluării în cadrul unor convenții internaționale și reglementări ale Uniunii Europene, calitatea apei din Dunăre fiind urmărită din 1996 prin rețeaua de monitorizare transfrontalieră TMNM (*TransNational Monitoring Network*) a ICPDR (*International Commission for the Protection of the Danube River*)[3].

Calitatea apei din Dunăre reprezintă o preocupare atât pentru autorități, cât și pentru comunitatea științifică, fiind publicate numeroase lucrări cu privire la rezultatele programelor de monitorizare și la cercetările efectuate asupra regimului hidrologic [5], proprietăților fizico-chimice [6], concentrației poluanților [7] și a efectelor acestora asupra ecosistemelor din Dunăre și din zona costieră a Mării Negre pe care aceasta o afectează [8], acestea fiind câteva exemple recente.

Deși s-au făcut multe progrese privind monitorizarea calității apei și creșterea numărului de date colectate, mai sunt foarte multe aspecte de studiat în ceea ce privește explorarea datelor obținute, stabilirea de conexiuni între cauze și efectul lor asupra parametrilor de calitate a apei, între cauze, starea ecologică a corpurilor de apă și funcționarea ecosistemelor [9,10]. Aceasta limitează capacitatea de cunoaștere și înțelegere a răspunsului ecosistemelor la diferiți factori de stres, deci posibilitatea ca factorii de decizie să adopte strategii potrivite ca răspuns.

În plus, în cele mai multe studii nu se realizează o analiză statistică avansată a datelor, compararea datelor obținute la diferite stații și evidențierea tendințelor evolutive.

În acest domeniu există încă un mare potențial de cercetare, de obținere de date de monitorizare noi, de analiză statistică a datelor existente și de aplicare de noi metode mai ample de analiză,

în special pentru perioade mai lungi, care se evidențiază impactul afluenților de pe teritoriul țării noastre asupra Dunării și modul în care a evoluat acesta în timp.

În acest context se înscrie tema lucrării prezente: evoluția calității apei din Dunăre de la intrarea în țară până la vărsarea în Marea Neagră (1071 km) pe o perioadă mare de timp, influența principalilor afluenți de pe teritoriul României asupra Dunării, și un studiu de caz pe râul Dâmbovița, în care sunt deversate apele uzate de la stația de epurare a Municipiului București.

S-au analizat astfel principalii parametri fizico-chimici de calitate a apei din Dunăre pe teritoriul României (14 parametri, 15 stații de monitorizare), pe distanța de 1071 km, pe o perioadă de 22 de ani (1996-2017). S-au determinat și analizat datele de calitate a apei (6 parametri pentru nutrienți) din 8 locații de monitorizare de pe râul Dâmbovița (afluent al Argeșului, care se varsă în Dunăre), înainte și după București, pe perioada anilor 2010-2015.

S-au folosit metode avansate statistice descriptive, inferențiale și multifactoriale, precum și metoda Indicelui de Calitate a Apei (*Water Quality Index*, WQI). Se realizează, de asemenea, o comparație între calitatea apei din Dunăre și din principalii săi afluenți din România (Jiu, Olt, Argeș, Ialomița, Siret, Prut), precum și dintre valorile de la intrarea în țară, la Baziaș, și cele de la vărsarea în Marea Neagră pentru perioada studiată.

Cercetarea își propune următoarele:

- realizarea unui studiu privind lucrările din literatura de specialitate referitoare la calitatea apei din Dunăre, cu precădere pentru zona din România din domeniul tezei;
- prezentarea metodelor statistice utilizate frecvent în abordarea datelor de monitorizare a parametrilor de calitate a apelor de suprafață;
- analiza datelor de monitorizare de pe teritoriul României în 15 locații (9 pe Dunăre și 6 pe afluenți) de la intrarea în țară până la vărsarea în Marea Neagră (1071 km) pe perioada anilor 1996-2017;
- prezentarea datelor de monitorizare determinate experimental și analiza lor (6 parametri pentru nutrienți) din râul Dâmbovița în 8 locații de monitorizare, înainte și după București, pe perioada anilor 2010-2015;
- aplicarea de metode statistice descriptive, inferențiale și multivariate în analiza datelor;
- încadrarea valorilor determinate în clasele de calitate definite de normativul din România la fiecare stație analizată;
- identificarea corelațiilor dintre parametrii fizico-chimici analizați și a unor tendințe evolutive în timp semnificative (crescătoare sau descrescătoare) pentru parametrii analizați la fiecare stație în perioada analizată;
- verificarea încărcării cu poluanți a Dunării pe teritoriul României prin compararea calității apei la intrarea în țară cu cea de la vărsarea în Marea Neagră;
- o evaluare globală a gradului de poluare a Dunării prin metoda Indicelui de Calitate a Apei (WQI).

Lucrarea este structurată în două părți: **Considerații Teoretice și Literatură** (aproximativ 44 de pagini) și **Metodica Experimentală și Contribuții Proprii** (aproximativ 100 de pagini), urmate de concluzii generale și bibliografie.

Partea de **Considerații Teoretice și Literatură** cuprinde 3 capitole.

CAPITOLUL 1 prezintă informații generale privind Bazinul Dunării, principalii parametri de calitate a apei (hidromorfologici, fizici, chimici, biologici, substanțe periculoase și prioritare), principalele surse de poluare și măsuri de prevenire și combatere a poluării.

CAPITOLUL 2 prezintă metodele statistice de prelucrare a datelor utilizate, respectiv statistica descriptivă, analiza ANOVA, testul t, testul de corelare în ordin Spearman, analiza

componentelor principale, analiza factorială multiplă și metoda de calcul al Indicelui de Calitate a Apei.

CAPITOLUL 3 este o prezentare a principalelor lucrări științifice care au fost identificate referitoare la Dunăre, grupate în șase subcapitole, respectiv (1) studii hidromorfologice, (2) studii referitoare la parametri fizico-chimici, (3) studii referitoare la parametri biologici și microbiologici, (4) studii referitoare la substanțe periculoase și prioritare, (5) analize complexe, indici de poluare, poluări accidentale, (6) cooperare internațională, monitorizare și elaborarea de politici comune. Se evidențiază lucrările referitoare la partea Dunării din România.

Partea a doua a lucrării, *Metodica Experimentală și Contribuții Proprii*, cuprinde 4 capitole și concluziile generale.

CAPITOLUL 4 expune metodica experimentală care a fost utilizată în cadrul lucrării, ariile de studiu, datele analizate și modalitatea de prelucrare a datelor. Au fost selectate 9 stații de monitorizare de pe Dunăre și 6 de pe afluenții Jiu, Olt, Argeș, Ialomița, Siret și Prut și s-au analizat datele de monitorizare din perioada 1996-2017. S-au analizat, de asemenea, datele de monitorizare de la 8 stații de monitorizare de pe râul Dâmbovița și au fost comparate cu cele din râul Argeș, după confluența acestora.

Se descrie modul cum au fost aplicate în lucrare metodele statistice și metoda de calcul al Indicelui de Calitate a Apei (WQI). Metodele aplicate sunt statistica descriptivă, statistica inferențială și analiza multivariată a datelor. Statistica descriptivă constă în metode numerice și metode grafice, care permit analiza primară și vizualizarea datelor, oferind un prim set de informații despre distribuția valorilor și evoluția lor în timp. Analiza inferențială include formularea și testarea ipotezelor statistice, pentru a stabili dacă diferențele dintre grupurile de date și tendințele evolutive sunt semnificative sau nu. Analiza multivariată ia în calcul simultan mai multe tipuri de variabile și pune în evidență corelațiile dintre diferiți parametri și influența acestora asupra setului de date.

CAPITOLUL 5 cuprinde analize ample ale datelor de monitorizare obținute la stațiile selectate în perioada 1996-2017. Parametrii analizați sunt: debitul, temperatura apei, pH-ul, oxigenul dizolvat, saturația oxigenului, consumul biochimic de oxigen, consumul chimic de oxigen, amoniul, azotii, azotații, azotul total, ortofosfații și fosforul total. Pentru fiecare parametru, datele sunt reprezentate grafic prin diagrame de împrăștiere și diagrame boxplot, sunt calculate principalele valori statistice descriptive (minim, maxim, medie, mediană, cuartilele 1 și 3), este analizată distribuția valorilor în seturile de date, precum și încadrarea acestora în clasele de calitate din România. Prin analiza varianței ANOVA se stabilește dacă există diferențe semnificative între valorile determinate la diferite stații. Se realizează o comparație între valorile de la intrarea Dunării în țară, la Baziaș, și cele de la celelalte stații de pe Dunăre și afluenți, pentru a stabili dacă poluarea crește sau scade pe porțiunea dintre Baziaș și Marea Neagră. Pentru a identifica modul în care au evoluat valorile parametrilor în perioada analizată, se calculează coeficientul de corelare în ordin Spearman între valori și data prelevării probelor, la fiecare stație și se analizează tendințele evolutive. În acest capitol fiecare parametru este analizat individual.

CAPITOLUL 6 reprezintă o analiză complexă, simultană, asupra mai multor tipuri de variabile, cu scopul de a stabili care parametri au o influență mai mare asupra setului de date, eventuale corelații între parametri, precum și influența punctului de prelevare asupra valorilor obținute. Se aplică analiza componentelor principale (*Principal Component Analysis, PCA*) asupra mediilor anuale din perioada 1996-2017 și se realizează analiza factorială multiplă pentru a pune în evidență simultan atât diferențele dintre valorile parametrilor, cât și cele dintre stațiile de monitorizare. S-a calculat Indicele de Calitate a Apei (WQI) unul dintre cei 25 de indicatori

prin care se poate evalua calitatea mediului înconjurător, numiți Indici de Calitate a Mediului (*Environmental Quality Indices, EQI*) [21]. S-a aplicat metoda cu ponderare aritmetică și s-a analizat evoluția WQI în perioada analizată la fiecare stație. S-au aplicat, de asemenea, metode de analiză multivariată asupra indicilor parțiali, cu scopul de a pune în evidență contribuțiile parametrilor la indicele global, precum și diferențele dintre stațiile analizate. Indicele poate constitui un indicator al calității apei necesar echipei manageriale pentru a prioritiza acțiunile de combatere a poluării.

CAPITOLUL 7 se concentrează asupra contribuției apelor uzate insuficient epurate din Municipiul București la poluarea cu nutrienți a râului Dâmbovița, afluent al Argeșului care, la rândul său, se varsă în Dunăre. Sunt prezentate valorile medii anuale de la 8 stații de monitorizare de pe Dâmbovița și una de pe Argeș, din perioada 2010-2015, pentru amoniu, azotiți, azotați, azot total, ortofosfați și fosfor total, precum și încadrarea acestora în clasele de calitate a apei din România. În perioada studiată a fost pusă în funcțiune treapta biologică a stației de epurare a Municipiului București, la sfârșitul anului 2011, aceasta având însă capacitatea de epurare avansată doar pentru jumătate din debitul de ape uzate. De asemenea, s-au aplicat metodele analiza componentelor principale și analiza factorială pentru a pune în evidență diferențele dintre stațiile analizate.

CONCLUZIILE GENERALE pun în evidență principalele rezultate obținute.

Datele de monitorizare analizate pentru Dunăre sunt puse la dispoziție de baza de date a ICPDR pentru a fi utilizate în scop științific. Datele de monitorizare pentru râul Dâmbovița sunt obținute de autoare ca participantă la proiectul Ministerului Mediului: Proiectul P093775 Controlul Integrat al Poluării cu Nutrienți/ *Romania Integrated Nutrient Pollution Control Project* (2008-2017) / *World Bank*.

Lucrarea însumează peste 160 de pagini și peste 200 de referințe bibliografice.

Rezultatele cercetării sunt parțial publicate sau comunicate în reviste și manifestări științifice naționale și internaționale: articole în reviste cotate ISI, 1 în Revista de Chimie (București) și 2 articole în curs de publicare în UPB Scientific Bulletin și în *Ecohydrology & Hydrobiology* cu IF=2.820, 3 comunicări la manifestări științifice internaționale: 20th Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering RICCCE 2017, International Conference CHIMIA 2018 “New Trends In Applied Chemistry” și Simpozionul Internațional Prioritățile Chimiei pentru o Dezvoltare Durabilă PRIOCHEM 2016.

CAPITOLUL 4. METODICA EXPERIMENTALĂ

Prezenta lucrare își propune să analizeze evoluția în timp a stării de calitate a apei în sectorul românesc al Dunării în perioada 1996-2017, prin evaluarea unor parametri de calitate și analiza lor statistică.

Scopul acestei analize este de a stabili dacă sursele de poluare și afluenții de pe teritoriul României au un impact negativ semnificativ asupra calității apei din Dunăre, precum și modul în care parametrii au evoluat în perioada analizată.

Este analizată, de asemenea, calitatea apei din râul Dâmbovița, afluent al Argeșului prin care se varsă în Dunăre apele uzate insuficient epurate provenite din rețeaua de canalizare a Municipiului București, capitala României. Au fost analizate valorile medii anuale pentru nutrienți din perioada 2010-2015.

4.1. ARIA DE STUDIU

Au fost analizate mai multe serii de date structurate astfel încât să conducă la identificarea posibilelor surse principale de poluare (în special aglomerările urbane), respectiv:

- Date de la 9 stații de monitorizare de pe Dunăre selectate, de la intrarea în țară, la km 1071, până la vărsarea în Marea Neagră (km 0), din perioada 1996-2017;
- Date de la 6 stații de monitorizare situate pe principalii afluenți ai Dunării de pe teritoriul României, în apropierea gurii de vărsare a acestora în Dunăre, din perioada 1996-2017;
- Date de la 8 stații de pe râul Dâmbovița, din perioada 2010-2015, în care pe cea mai mare parte a perioadei analizate s-au deversat ape uzate municipale insuficient epurate din rețeaua de canalizare a municipiului București, capitala României, având o populație de peste 2 milioane de locuitori. Dâmbovița se varsă în râul Argeș care, la rândul său, este afluent al Dunării.

Primele două categorii de date, utilizate pentru analiza evoluției pe termen lung a parametrilor de calitate a apei din Dunăre și afluenți, provin din baza de date a Comisiei Internaționale pentru Protecția Fluviului Dunărea (*International Commission for the Protection of the Danube River*, ICPDR) [185]. Utilizarea datelor în această lucrare s-a realizat cu acordul autorităților, care oferă acces la baza de date în scop științific. Această bază de date include atât date de monitorizare furnizate de statele riverane (Rețeaua de Monitorizare TransNațională – *TransNational Monitoring Network*, TNMN), cât și date ale unor studii realizate în comun la intervale de 6 ani (*Joint Danube Survey*). În România, monitorizarea calității apelor de suprafață este realizată de Administrația Națională Apele Române, care transmite datele la centrul ICPDR din Viena [11, 185].

Pentru Dâmbovița, datele sunt obținute de autoare ca participantă la proiectul Ministerului Mediului, Proiectul P093775 Controlul Integrat al Poluării cu Nutrienți/ *Romania Integrated Nutrient Pollution Control Project* (2008-2017) / *World Bank* [187].

În fig. 4.1. stațiile de monitorizare de pe Dunăre și afluenții săi analizate în Capitolele 5 și 6 sunt reprezentate pe harta fizică a României, iar în fig. 4.2., stațiile de monitorizare de pe râul Dâmbovița.

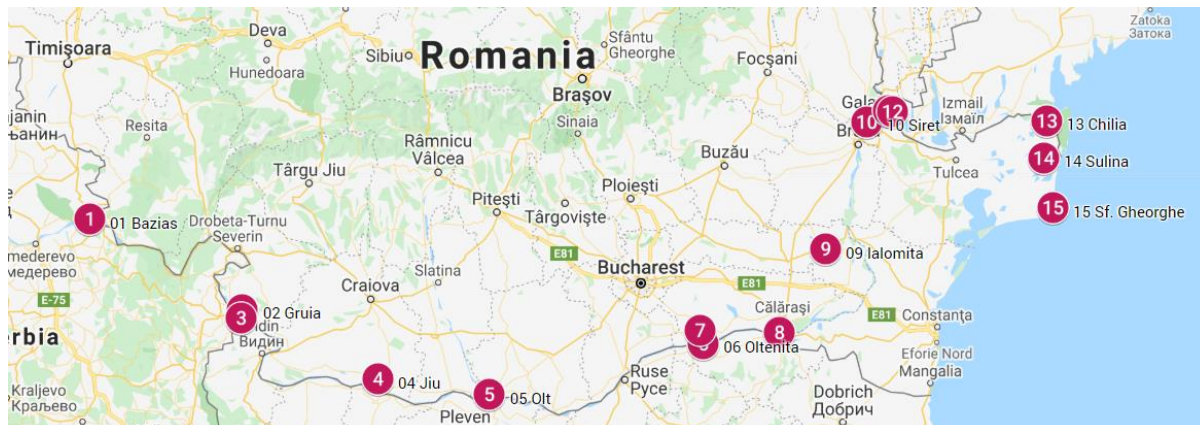


Fig. 4.1. Amplasarea stațiilor de monitorizare a calității apelor de suprafață de pe Dunăre și afluenții de pe teritoriul României analizate pe perioada 1996-2017: 1 Baziaș, 2 Gruia, 3 Pristol, 4 Jiu, 5 Olt, 6 Oltenița, 7 Argeș, 8 Chiciu, 9 Ialomița, 10 Siret, 11 Prut, 12 Reni, 13 Chilia, 14 Sulina, 15 Sf. Gheorghe [186]

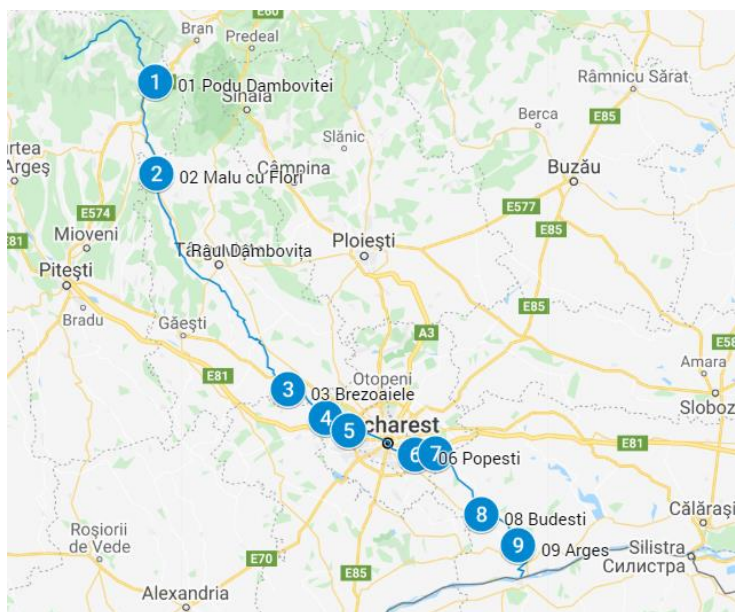


Fig. 4.2. Amplasarea stațiilor de monitorizare analizate în Capitolul 7 pentru perioada 2010-2015: Dâmbovița (1-8), Argeș (9). Locații: 1 Podu Dâmbovitei, 2 Malu cu Flori, 3 Brezoaiele, 4 Arcuda, 5 Dragomirești, 6 Popești, 7 Balaceanca, 8 Budești, 9 Argeș [186]

4.2. DATELE DE MONITORIZARE

Probele de apă au fost prelevate și analizate conform standardelor în vigoare.

4.3. PRELUCRAREA ȘI ANALIZA STATISTICĂ A DATELOR

Metodele statistice utilizate sunt:

- statistica descriptivă, incluzând calculul unor valori statistice și reprezentarea grafică prin diagrame de împrăștiere și diagrame boxplot;
- analiza varianței ANOVA;

- testul statistic t bilateral;
- analiza de corelare în ordin Spearman;
- analiza componentelor principale;
- analiza factorială multiplă.

Pe lângă acestea, s-a aplicat calculul indicelui de calitate a apei WQI, unul dintre indicatorii prin care se poate evalua calitatea mediului înconjurător, numiți Indici de Calitate a Mediului (*Environmental Quality Indices*, EQI) [21], prin metoda cu ponderare aritmetică.

Cercetarea a urmat mai multe etape, în care s-au aplicat metodele statistice de mai sus.

Într-o primă etapă s-a realizat analiza primară a datelor utilizând **statistica descriptivă**. Datele au fost reprezentate grafic prin **diagrame de împrăștiere și diagrame boxplot** pentru a putea fi vizualizate cu ușurință.

Această etapă permite identificarea unor diferențe de calitate a apei între diferitele stații de monitorizare analizate, de exemplu prin compararea valorilor medii și mediane sau a maximelor.

Pentru a stabili dacă diferențele dintre stațiile analizate sunt semnificative din punct de vedere statistic, a fost efectuată **analiza varianței ANOVA**. ANOVA stabilește dacă există diferențe semnificative între grupurile de date, dar nu poate identifica între care grupuri aceste diferențe sunt relevante.

Testul statistic t este utilizat pentru a identifica aceste diferențe, și în special pentru a stabili dacă se produc modificări semnificative ale calității apei pe ultima porțiune a Dunării. Se compară valorile de la fiecare stație cu cele de la Baziaș și se analizează rezultatele, în special la stațiile de pe Dunăre, pentru a stabili dacă între Baziaș și Marea Neagră calitatea apei din Dunăre se îmbunătățește sau scade.

Analiza de corelare în ordin Spearman, ca metodă nonparametrică, este utilizată pentru a stabili evoluția parametrilor de calitate în timp. A fost aplicată, deoarece această metodă nu este sensibilă la asimetria setului de date (existența unor valori extreme) și poate identifica dependențe monotone, atât liniare cât și neliniare.

Pentru a stabili dacă tendința de creștere sau descreștere a parametrilor analizați în timp este semnificativă din punct de vedere statistic, s-a aplicat testul statistic, pentru un nivel de încredere de 0.95.

Analiza multivariată s-a aplicat ca metodă care are scopul de a extrage informații din seturi mari de date, în care variabilele pot fi de tip numeric (valorile parametrilor analizați) sau calitativ (locația de la care s-au prelevat probele). Metodele de analiză multivariată aplicate în lucrare sunt analiza componentelor principale (PCA) și analiza factorială multiplă.

Analiza componentelor principale a identificat parametrii a căror variație are cea mai mare influență asupra setului de date și a pus în evidență eventualele corelații între parametri. De asemenea, în cazul unui număr mare de variabile, setul de date poate fi redus la un număr mai mic de componente principale, fără a pierde informațiile esențiale.

Analiza factorială multiplă pune în evidență, în plus, diferențele dintre stațiile analizate în ceea ce privește gradul de poluare. Aceasta se realizează în două etape. În prima etapă se realizează PCA pentru fiecare grup (locație) în parte, apoi datele sunt normalizate pentru a putea fi comparate. În a doua etapă sunt reunite seturile de date normalizate și se realizează PCA asupra acestui nou set. Seturile individuale sunt apoi comparate cu analiza globală pentru a analiza similaritățile și diferențele.

Indicele de calitate a apei WQI s-a utilizat pentru a evalua nivelul de poluare la fiecare stație analizată în funcție de valorile medii anuale ale unui număr de 10 parametri reprezentativi. S-a aplicat metoda mediilor ponderate aritmetic, în care ponderea fiecărui parametru se calculează în funcție de valorile limită prevăzute în standardele de calitate a apei din zona respectivă. S-a urmărit, evoluția WQI în timp și au fost comparate valorile de la diferite stații de pe Dunăre și de pe afluenții săi din România.

Analiza statistică a datelor și reprezentarea grafică a acestora s-au realizat utilizând programul RStudio 1.1.463, bazat pe R 3.6.2. [188].

CAPITOLUL 5. EVOLUȚIA PARAMETRILOR DE CALITATE A APEI ÎN PERIOADA 1996-2017

Pe teritoriul României, Dunărea străbate o distanță de 1071 km pe care primește afluenți importanți, respectiv râurile Jiu, Olt, Argeș, Ialomița, Siret și Prut.

În acest capitol este analizată evoluția principalilor indicatori de calitate a apei pe sectorul românesc al Dunării în perioada 1996-2017, prin prelucrarea statistică a datelor de monitorizare raportate de România la ICPDR prin rețeaua transnațională TNMN. S-au folosit date din baza ICPDR, accesul la baza de date fiind acordat pentru utilizarea acestora în scopuri științifice.

Au fost selectate 15 stații de monitorizare situate pe Dunăre și pe principalii săi afluenți de pe teritoriul României. Au fost analizați acei parametri pentru care monitorizarea s-a realizat constant, pe perioade lungi de timp, astfel încât analiza datelor să producă rezultate relevante. Stațiile de monitorizare analizate de pe Dunăre sunt: 01 Bazias, 02 Gruia, 03 Pristol, 06 Oltenita, 08 Chiciu, 12 Reni, 13 Chilia, 14 Sulina, 15 Sf Gheorghe, iar cele de pe afluenți sunt: 04 Jiu, 05 Olt, 07 Arges, 09 Ialomita, 10 Siret, 11 Prut, prezentate în Capitolul 4 (figura 4.1.). Numerotarea s-a realizat în ordinea succesiunii spațiale în profilul longitudinal al Dunării, din amonte în aval.

Parametrii analizați în acest capitol sunt: debitul, temperatura apei (TA), pH-ul, oxigenul dizolvat (OD), saturația oxigenului dizolvat (SOD), consumul biochimic de oxigen (CBO₅), consumul chimic de oxigen (CCO-Mn, CCO-Cr), amoniul (N-NH₄⁺), azoțiții (N-NO₂⁻), azotații (N-NO₃⁻), azotul total (TN), ortofosfații solubili (P - PO₄³⁻) și fosforul total (TP).

Datele rezultate din monitorizare au fost analizate în scopul de a stabili:

- încadrarea valorilor determinate în clasele de calitate definite de normativul din România la fiecare stație analizată;
- existența unor diferențe semnificative din punct de vedere statistic între cele 15 stații de monitorizare analizate conform valorilor înregistrate pentru diferiți parametri;
- încărcarea cu poluanți a afluenților de pe teritoriul României și dacă aceasta influențează semnificativ calitatea apei din Dunăre, prin compararea calității apei la intrarea în țară, în afluenți, după vărsarea principalilor afluenți și la vărsarea în Marea Neagră;
- existența unor tendințe evolutive (crescătoare sau descrescătoare) semnificative, în timp, pentru parametrii analizați la fiecare stație în perioada 1996-2017.

În acest scop, au fost utilizate metodele: statistica descriptivă, analiza de corelare în ordin Spearman, analiza ANOVA și testul statistic t.

Analiza statistică descriptivă oferă informații primare privind seturile de date, cum ar fi: valoarea minimă și valoarea maximă, mediana, media aritmetică, quartilele 1 (Q1) și 3 (Q3), valori statistice care permit evaluarea distribuției datelor în intervalul lor de variație. În timp ce media aritmetică este sensibilă la valori extreme, mediana se situează la jumătatea șirului de valori, așezate în ordine crescătoare, astfel că valorile extreme nu o influențează [190]. În seturile de date perfect simetrice (cu o distribuție normală), media și mediana sunt egale. În acest capitol se urmărește în primul rând încadrarea acestor valori statistice în clasele de calitate din România. Spre exemplu, în cazul unui parametru a cărui valoare trebuie să fie cât mai mică pentru ca apa să aibă o calitate bună, faptul că a treia quartilă, Q3, este în clasa I, înseamnă că 75% din valorile determinate se încadrează în clasa I și că, în ceea ce privește acest parametru, apa a avut o calitate excelentă în cea mai mare parte a intervalului studiat.

Valorile statistice nu oferă însă indicii cu privire la perioadele în care s-au produs depășiri ale pragului clasei de calitate, în acest sens fiind utile diagramele de împrăștiere, care prezintă grafic valorile în funcție de data la care s-au efectuat măsurătorile.

Exemplu de analiză a unui parametru:

5.2.5. Consumul Chimic de Oxigen (CCO-Cr)

Consumul chimic de oxigen determinat prin metoda cu dicromat de potasiu, un agent oxidant puternic, este un indicator al poluării cu compuși organici, atât biodegradabili cât și nebiodegradabili. Astfel, valorile CCO-Cr sunt în general mai mari decât cele ale CBO5 și CCO-Mn.

În conformitate cu prevederile *Normativului privind clasificarea calității apelor de suprafață în vederea stabilirii stării ecologice a corpurilor de apă* [28], valorile limită ale Consumului chimic de oxigen CCO-Cr pentru cele cinci clase de calitate a apei sunt prezentate în tabelul 5.2.13.

Tabelul 5.2.13. Valorile limită ale claselor de calitate pentru CCO-Cr în România [28]

Nr.	Indicatorul calitate de	Unitatea de masura	Clasa de calitate				
			I	II	III	IV	V
5	CCO-Cr	mg O ₂ /L	10	25	50	125	>125

Valorile determinate pentru CCO-Cr la stațiile de monitorizare analizate în perioada 1996-2017 sunt reprezentate în figura 5.2.9. Numărul de determinări efectuate la o locație variază între 131 și 332.

Din figura 5.2.9 se observă că valorile parametrului sunt similare la majoritatea stațiilor, existând totuși pe râurile Ialomița și Siret câteva valori extreme, care este posibil să fi fost determinate de poluări accidentale.

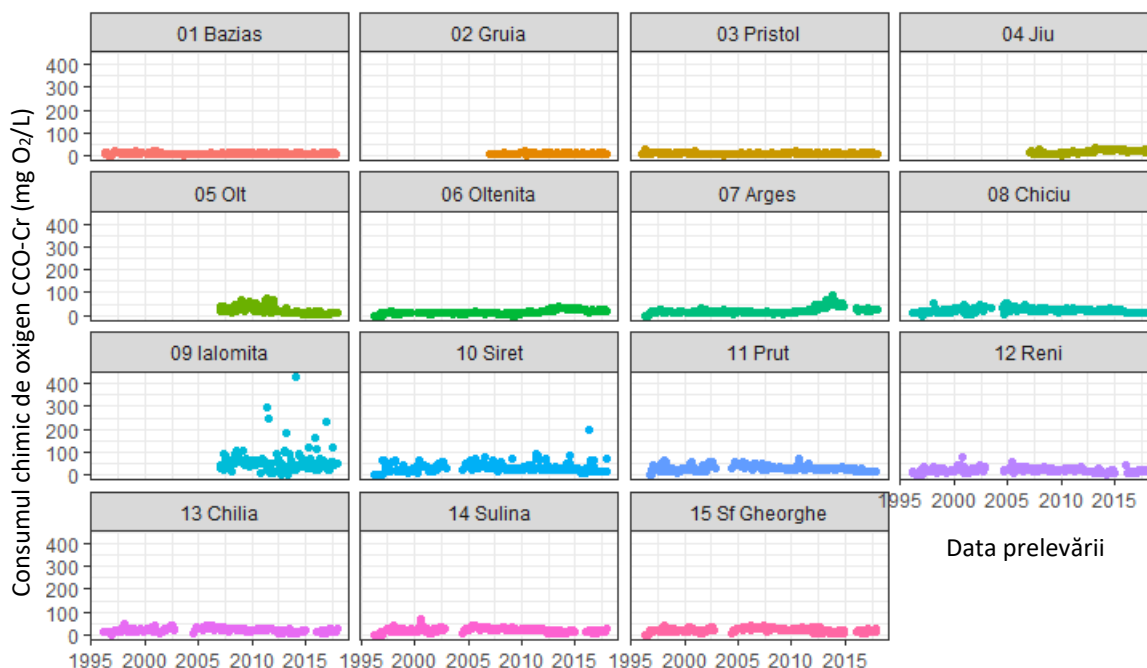


Fig. 5.2.9. Consumul chimic de oxigen CCO-Cr la stațiile de monitorizare analizate în perioada 1996-2017

Valorile statistice descriptive pentru consumul chimic de oxigen CCO-Cr sunt prezentate în tabelul 5.2.14. și reprezentate grafic prin diagrame boxplot în figura 5.2.10. Medianele sunt, în general cuprinse între 9.34 și 22.58 mg O₂/L, iar mediile aritmetice între 9.46 și 22.58 mg

O₂/L, ceea ce reflectă diferențe mari între stațiile analizate în ceea ce privește conținutul de materii organice. În cele mai multe cazuri, mediana este apropiată de media aritmetică, ceea ce arată că seturile de date sunt simetrice, cu excepția râurilor Olt, Argeș, Ialomița și Siret, unde media aritmetică este mai mare decât mediana, acest lucru datorându-se valorilor ridicate.

Tabelul 5.2.14. Principalele valori statistice descriptive ale consumului chimic de oxigen CCO-Cr la stațiile analizate în perioada 1996-2017 (mgO₂/L)

Locație	Valoarea minimă	Cuartila 1 (Q1)	Mediana	Media aritmetică	Cuartila 3 (Q3)	Valoarea maximă
01 Bazias	0.00	8.06	9.58	9.46	10.60	22.00
02 Gruia*	0.00	9.05	9.90	9.99	10.75	21.53
03 Pristol	0.00	8.18	9.34	9.60	10.59	25.40
04 Jiu*	0.00	11.20	16.86	17.87	24.33	32.17
05 Olt*	6.24	9.80	16.08	22.33	33.44	71.40
06 Oltenita	0.00	9.00	10.90	14.32	19.53	37.96
07 Arges	0.00	13.20	16.40	20.44	23.04	87.80
08 Chiciu	0.00	17.20	22.58	22.58	25.39	57.00
09 Ialomita*	5.00	31.93	50.00	59.17	68.03	431.09
10 Siret	0.00	21.62	29.05	32.62	39.61	194.88
11 Prut	0.00	23.40	28.12	29.46	34.44	74.88
12 Reni	0.00	15.22	22.35	21.56	25.00	78.00
13 Chilia	0.00	14.00	19.69	20.38	24.70	45.00
14 Sulina	0.00	15.30	21.00	20.99	26.53	67.00
15 Sf Gheorghe	0.00	15.00	20.00	20.74	25.08	42.00

*Monitorizarea a început în anul 2007

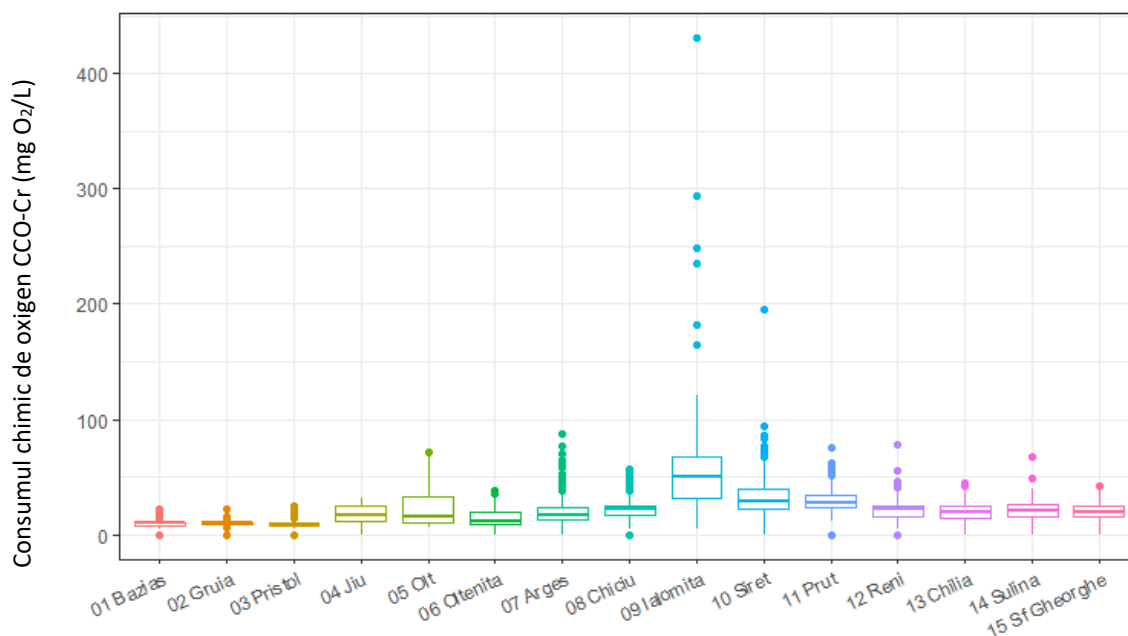


Fig. 5.2.10. Diagrama boxplot reprezentând principalele valori statistice pentru CCO-Cr la stațiile analizate în perioada 1996-2017 (mg O₂/L)

În cazul poluării organice determinate prin CCO-Cr se remarcă faptul că până la vărsarea Jiului în Dunăre majoritatea valorilor determinate, până aproape de a 3-a quartilă, se încadrează în clasa I de calitate, după aceasta valorile crescând și trecând în clasa a II-a. În cazul râurilor Prut

și Siret, valorile medii și mediane se încadrează în clasa a III-a de calitate. Pe râul Ialomița valoarea medie se află în clasa a IV-a de calitate, ceea ce arată o poluare organică severă.

Reprezentarea grafică a valorilor statistice pentru CCO-Cr (figura 5.2.10) evidențiază o situație extrem de gravă pe râul Ialomița, în care nivelul poluării îl depășește cu mult pe cel din celelalte locații analizate (media este de cinci ori mai mare decât cea de la Baziaș). Este posibil ca această poluare cu compuși organici să fie legată de faptul că în Ialomița se varsă râul Prahova, care, la rândul său, are ca afluent râul Teleajen, râu în care sunt deversate apele uzate din zona industrială Ploiești, un important centru de prelucrare a produselor petroliere.

Analiza ANOVA pune în evidență diferența semnificativă dintre locațiile analizate ($p < 2e^{-16}$). Pentru a compara valorile CCO-Cr de-a lungul Dunării, a fost aplicat testul t între Baziaș și celelalte stații. În cazul acestui parametru valorile cresc semnificativ de la Baziaș înspre Marea Neagră, cu excepția stației Pristol, care nu diferă semnificativ de Baziaș. Cele mai mari diferențe sunt între Baziaș și Chiciu, Ialomița, Siret, Prut și Reni, diferența menținându-se până la vărsarea în mare, cu o ușoară atenuare în Delta Dunării.

Rezultatele analizei statistice de corelare Spearman între consumul chimic de oxigen CCO-Cr și data măsurării acesteia sunt prezentate în tabelul 5.2.15.

Tabelul 5.2.15. Rezultatele testului de corelare Spearman între consumul chimic de oxigen CCO-Cr și data determinării pentru perioada 1996-2017

Locația	Nr. de observații	Coeficientul de corelare ρ	p	Semnificativ ($p < 0.05$)	Tendența
01 Bazias	298	0.1773	0.0021	DA	↑ creștere
02 Gruia*	137	0.3051	0.0003	DA	↑ creștere
03 Pristol	332	0.1465	0.0075	DA	↑ creștere
04 Jiu*	131	0.7049	5.64E-21	DA	↑ creștere
05 Olt*	122	-0.7671	6.96E-25	DA	↓ scădere
06 Oltenita	237	0.6353	3.41E-28	DA	↑ creștere
07 Arges	235	0.4831	3.80E-15	DA	↑ creștere
08 Chiciu	303	-0.0205	0.7218	NU	
09 Ialomita*	132	-0.0733	0.4033	NU	
10 Siret	232	-0.1802	0.0059	DA	↓ scădere
11 Prut	229	-0.2645	0.0001	DA	↓ scădere
12 Reni	314	-0.1174	0.0376	DA	↓ scădere
13 Chilia	226	-0.1606	0.0157	DA	↓ scădere
14 Sulina	223	-0.2355	0.0004	DA	↓ scădere
15 Sf Gheorghe	220	-0.1955	0.0036	DA	↓ scădere

*Monitorizarea a început în anul 2007

În cazul CCO-Cr situația este diferită de cea pentru CBO5 și CCO-Mn, deoarece dicromatul de potasiu poate oxida compuși organici complecși, care nu sunt biodegradabili. Analiza statistică evidențiază faptul că acest tip de poluare este în creștere pe porțiunea dintre Baziaș și Chiciu, inclusiv pe Jiu și pe Argeș, cu excepția râului Olt. O posibilă explicație ar putea fi faptul că acești compuși nu pot fi eliminați de stațiile de epurare, astfel că îmbunătățirea capacității de epurare a apelor uzate menajere nu poate combate acest tip de poluare. Pentru stațiile Chiciu și Ialomița rezultatele testului nu sunt semnificative din punct de vedere statistic. Pe ultima secțiune a Dunării, de la Reni până la vărsarea în Dunăre, inclusiv pe râurile Siret și Prut, tendința poluării organice este în scădere. Creșterea CCO-Cr pe râul Argeș în perioada 1996-2014 a fost pusă în evidență în lucrarea [194].

Evoluția principalilor parametri fizico-chimici de calitate a apei din Dunăre în perioada 1996-2017

12 Reni	↓	ns	↑	↑	↑	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↑	ns
13 Chilia	↓	ns	↑	↑	↑	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	ns	ns
14 Sulina	↓	ns	↑	↑	↑	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	ns	ns
15 Sf Gheorghe	ns	ns	↑	↑	↑	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	ns	ns

*monitorizarea a început în 2007; ↑- valorile de la stația respectivă au crescut în perioada analizată; ↓ - valorile au scăzut; ns=test nesemnificativ; verde- îmbunătățire a calității apei in perioada 1996-2017; roșu- înrăutățire a calității apei in perioada 1996-2017.

CAPITOLUL 6. ANALIZA MULTIVARIATĂ A PARAMETRILOR DE CALITATE A APEI ÎN PERIOADA 1996-2017 ȘI INDICELE DE CALITATE A APEI

În Capitolul 5 au fost analizați individual unii dintre cei mai importanți parametri de calitate a apei din Dunăre și din principalii săi afluenți de pe teritoriul României, observându-se evoluția acestora în timp, pentru fiecare locație. În timp ce unii parametri au evoluat pozitiv, alții s-au deteriorat, astfel că nu se poate estima pe ansamblu evoluția gradului de poluare al Dunării în perioada studiată, pentru a stabili dacă s-a îmbunătățit calitatea apei. De asemenea, trebuie menționat că nu toți parametrii analizați au același impact asupra mediului acvatic.

Ca urmare, studiul realizat anterior de analiză descriptivă este completat în Capitolul 6 prin aplicarea unor tehnici de Analiza Multivariată: Analiza Componentelor Principale (*Principal Component Analysis*, PCA) și Analiza Factorială Multiplă, pentru a identifica parametrii a căror variație are cea mai mare influență asupra setului de date, corelațiile dintre aceștia, precum și diferențele dintre locații. În acest mod se urmărește a se stabili care locații sunt cele mai afectate de poluare și ce parametri diferă cel mai mult între acestea.

În același timp, se calculează Indicele de Calitate a Apei (*Water Quality Index*, WQI) ca instrument de studiu tot mai utilizat al corpurilor de apă, capabil să ofere informații cu privire la calitatea generală a apei. Calculul Indicelui de Calitate a Apei s-a făcut cu metoda cu ponderare aritmetică (*Weighted Arithmetic Water Quality Index Method*) [77] pentru care se aplică o metodologie cu mai multe etape, între care importantă este scalarea și ponderarea valorilor parametrilor monitorizați în funcție de valorile limită permise în standardele naționale de calitate ale apei.

Se prezintă rezultatele obținute pentru aplicarea metodei Indicelui de Calitate a Apei.

Valorile obținute pentru indicii de calitate a apei sunt prezentate în tabelul 6.4. și figura 6.5.

Tabelul 6.4. Indicii WQI calculați în funcție de valorile medii anuale ale parametrilor la stațiile analizate în perioada 1996-2017 [197]

Locația	WQI											
	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	
01 Bazias	30	38	40	29	49	41	32	30	35	41	29	
02 Gruia	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
03 Pristol	34	37	38	32	45	34	31	29	30	53	31	
04 Jiu	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
05 Olt	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
06 Oltenita	38	34	39	38	44	42	51	37	30	31	33	
07 Arges	202	99	115	113	167	132	129	176	117	87	172	
08 Chiciu	42	41	45	36	34	38	44	35	64	50	40	
09 Ialomita	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
10 Siret	95	84	70	43	40	55	45	-	74	91	57	
11 Prut	51	59	70	40	47	49	51	-	74	65	50	
12 Reni	32	40	44	37	32	35	34	-	41	65	46	
13 Chilia	34	40	47	37	26	37	33	-	43	39	40	
14 Sulina	36	38	43	36	30	37	35	-	43	40	41	
15 Sf Gheorghe	38	38	48	36	28	34	31	-	27	39	41	

Locația	WQI										
	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017
01 Bazias	34	58	54	28	27	32	26	24	26	-	22
02 Gruia	26	56	53	32	28	31	26	23	26	24	21
03 Pristol	28	60	57	33	30	32	25	22	25	-	21
04 Jiu	46	30	25	28	36	32	27	27	23	27	31
05 Olt	36	-	37	32	27	15	19	26	19	15	16
06 Oltenita	33	27	26	29	29	25	25	26	26	-	33
07 Arges	196	152	124	110	169	217	140	95	-	-	157
08 Chiciu	40	31	35	36	28	26	23	25	27	-	26
09 Ialomita	68	-	-	-	87	247	81	84	51	68	70
10 Siret	39	36	33	36	33	36	35	30	25	-	32
11 Prut	44	30	36	33	29	34	29	31	25	-	27
12 Reni	33	29	28	-	29	33	32	31	-	30	28
13 Chilia	33	31	29	28	26	31	31	31	-	-	29
14 Sulina	33	32	29	28	24	31	30	30	-	-	26
15 Sf Gheorghe	38	32	28	27	28	28	31	30	-	-	27

În funcție de valorile WQI obținute prin metoda aritmetică ponderată, calitatea apei se poate evalua conform tabelului 6.5. [80]. S-a aplicat acest instrument de evaluare a calității apei pentru a compara diferitele stații analizate în lucrare și a urmări evoluția calității apei în timp.

Tabelul 6.5. Evaluarea calității apei în funcție de WQI prin metoda mediilor aritmetice ponderate [80]

WQI	Evaluarea calității apei
0-25	Excelentă
26-50	Bună
51-75	Proastă
76-100	Foarte proastă
Peste 100	Neadekvată

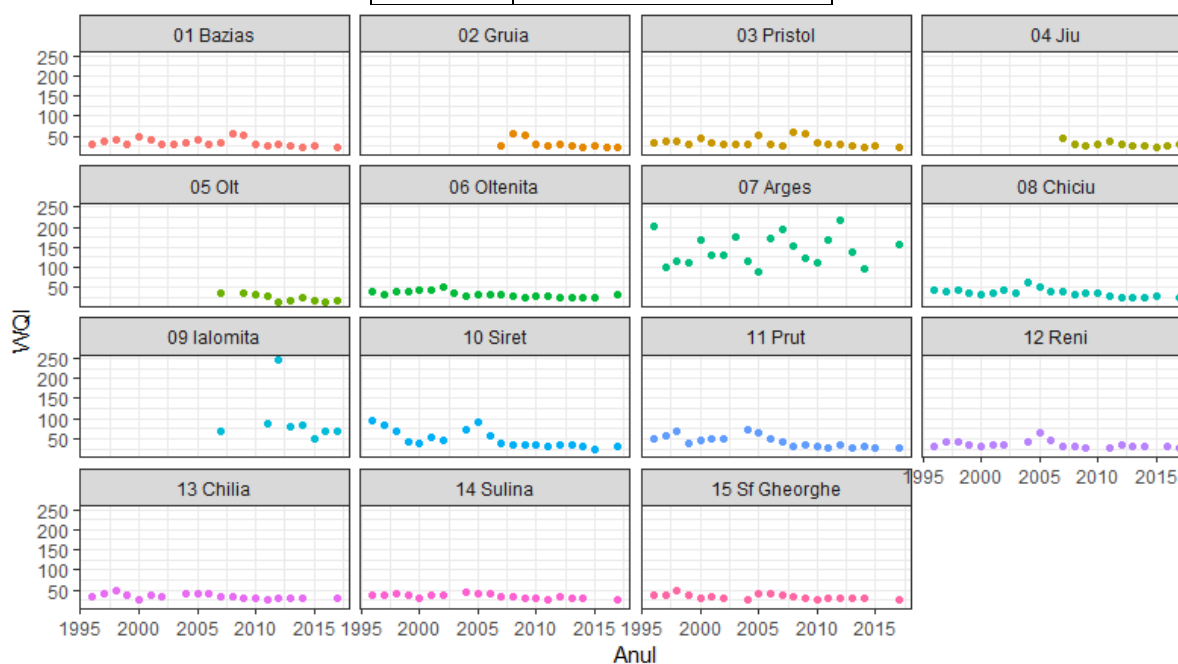


Fig. 6.5. Valorile WQI calculate prin metoda aritmetică ponderată utilizând valorile medii anuale ale parametrilor selecționați la stațiile de monitorizare analizate în perioada 1996-2017

Din figura 6.5., precum și prin compararea valorilor WQI obținute din Tabelul 6.4. cu valorile din Tabelul 6.5. se observă că, în perioada analizată, calitatea apei a fost bună, în cele mai multe cazuri imaginea sugerând o îmbunătățire de-a lungul timpului, după cum a rezultat la o primă analiză a parametrilor individuali din Capitolul 5. Excepțiile sunt râurile Argeș și Ialomița, care au fost puse în evidență și de analiza factorială multiplă ca fiind extrem de poluate.

Din figura 6.5 și tabelul 6.4 se observă că la majoritatea stațiilor indicele WQI are o tendință de scădere în timp. Din acest stadiu al cercetării rezultă că la stația Argeș valorile WQI se mențin la valori ridicate, indicând un grad mare de poluare, în acest sens urmând a se realiza o analiză separată în Capitolul 7 pentru a identifica eventualele surse ale poluării. În anul 1996 valorile WQI sunt cuprinse între 30 (Bazias) și 51 (Prut), pe când în 2017 sunt între 21 (Gruia și Pristol) și 33 (Oltenița) cu excepția Argeșului și Ialomiței, prin urmare, pe ansamblu, valorile WQI au scăzut în perioada analizată.

Informațiile obținute prin calculul WQI sunt deosebit de utile pentru a analiza cum a evoluat calitatea globală a apei în timp.

6.2.2. Evoluția în timp la stațiile analizate în perioada 1996-2017

Pentru a stabili dacă tendința de evoluție a valorilor WQI și, deci, a calității apei la stațiile analizate pe perioada 1996-2017, este semnificativă din punct de vedere statistic s-a aplicat testul Spearman. Rezultatele analizei statistice de corelare Spearman între valorile WQI și anul pentru care a fost calculat indicele sunt prezentate în Tabelul 6.7. În tabel sunt prezentate, pentru fiecare stație analizată, numărul de determinări din setul de date, coeficientul de corelare în ordin Spearman (ρ), valoarea probabilității p ca ipoteza nulă să fie adevărată (respectiv nu există o tendință de creștere sau scădere), semnificația testului și tendința evolutivă a parametrului analizat. În cazul în care coeficienții de corelare sunt negativi, evoluția WQI în timp este în scădere, deci calitatea apei s-a îmbunătățit (marcată cu o săgeată cu vârful în jos ↓), iar în cazul în care sunt pozitivi, tendința este de creștere (marcată cu o săgeată cu vârful în sus ↑), deci calitatea apei s-a înrăutățit.

Tabelul 6.7. Rezultatele testului de corelare Spearman între WQI și anul determinării pentru perioada 1996-2017

Locația	Nr. de valori	Coeficientul de corelare ρ	p	Semnificativ ($p < 0.05$)	Tendința
01 Bazias	21	-0.5403	0.0126	DA	↓ scădere
02 Gruia*	11	-0.8273	0.0031	DA	↓ scădere
03 Pristol	21	-0.5623	0.0090	DA	↓ scădere
04 Jiu*	11	-0.3818	0.2484	NU	
05 Olt*	10	-0.8061	0.0082	DA	↓ scădere
06 Oltenița	20	-0.7987	0.0000	DA	↓ scădere
07 Argeș	20	0.0842	0.7239	NU	
08 Chicluș	21	-0.7429	0.0002	DA	↓ scădere
09 Ialomița*	7	-0.4524	0.2675	NU	
10 Siret	19	-0.8752	0.0000	DA	↓ scădere
11 Prut	20	-0.8195	0.0000	DA	↓ scădere
12 Reni	19	-0.6123	0.0063	DA	↓ scădere
13 Chilia	19	-0.6105	0.0065	DA	↓ scădere
14 Sulina	19	-0.6667	0.0024	DA	↓ scădere
15 Sf Gheorghe	19	-0.5246	0.0228	DA	↓ scădere

*Monitorizarea a început în anul 2007

Din valorile lui p , rezultă că acestea sunt mai mici decât pragul de semnificație 0.05, deci testele efectuate sunt semnificative, pentru 12 din cele 15 stații analizate. La stațiile Jiu, Argeș și Ialomița valorile lui p sunt mai mari decât 0.05, prin urmare tendința de evoluție a valorilor WQI nu este semnificativă.

Valorile coeficientului de corelare în ordin Spearman sunt negative la toate locațiile, cu excepția râului Argeș, ceea ce confirmă tendința generală de îmbunătățire a calității apei.

Pe râurile Jiu, Argeș și Ialomița tendința de evoluție a calității apei nu este semnificativă din punct de vedere statistic ($p > 0.05$). La toate celelalte stații, analiza arată o îmbunătățire semnificativă a calității apei în perioada analizată.

6.2.3. Analiza componentelor principale (PCA) și analiza factorială multiplă pentru indicii parțiali

După cum s-a menționat anterior, PCA are rolul de a reduce numărul de variabile și de a identifica acei parametri a căror variație influențează cel mai mult setul de date. Pentru a stabili care dintre cei 10 parametri utilizați au cea mai mare influență asupra Indicelui de Calitate a Apei, s-a realizat Analiza Componentelor Principale, PCA pentru indicii parțiali $Q_i \cdot W_i / \sum W_i$ care au fost utilizați la calcularea WQI.

Rezultatele analizei PCA asupra indicilor parțiali pe componentele 1 și 2 după scalare și centrare este prezentată în figura 6.7.

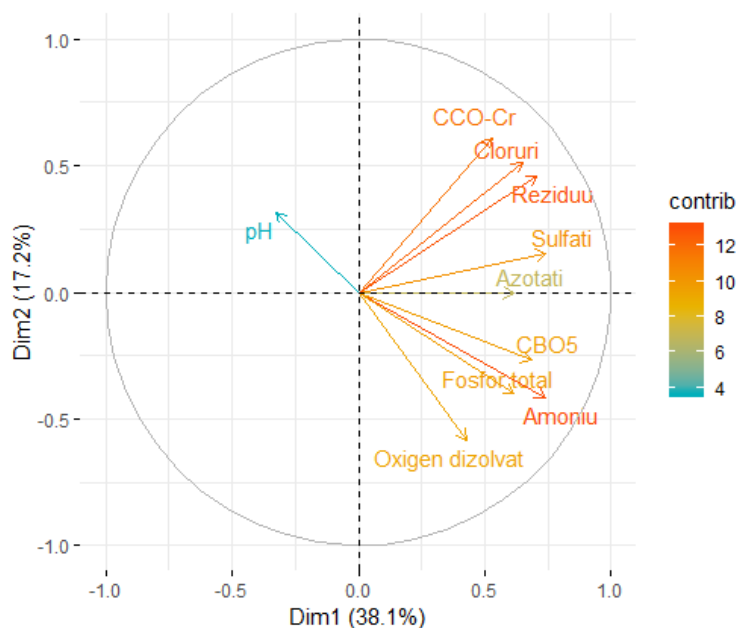


Fig. 6.7. Reprezentarea grafică a primelor două componente principale PC1 (Dim1) și PC2 (Dim2) rezultate prin aplicarea PCA asupra indicilor parțiali de calitate a apei $Q_i \cdot W_i / \sum W_i$ după scalarea și centrarea acestora

Din Figura 6.7. se observă că cea mai mare varianță o au, în acest caz, amoniul, clorurile și reziduu uscat (cea mai mare lungime a săgeților), iar cea mai mică pH-ul (cea mai mică lungime a săgeții). De asemenea se observă puternice corelații pozitive între reziduu uscat și cloruri și între fosfor total și amoniu, și corelații negative între pH și fosfor total și între pH și oxigen dizolvat (săgeți diametral opuse). Se mai observă corelații pozitive între cloruri și CCO-Cr, între sulfati și azotați, CBO5 și amoniu.

Puternicele corelații pozitive dintre fosfor și amoniu, precum și dominarea WQI de către aceștia, sugerează ca principal factor de poluare apele uzate menajere insuficient epurate deversate în Dunăre și în afluenții săi.

Parametrii din cadranul situat în partea dreaptă-sus a figurii 6.7. Se corelează pozitiv atât cu componenta PC1 (Dim1), care explică 38.1% din variația indicilor parțiali, cât și cu PC2 (Dim2), care explică 17.2% din variație. Cei din cadranul situat în dreapta-jos, se corelează pozitiv cu PC1 și negativ cu PC2.

În continuare s-a realizat analiza factorială pentru a stabili diferențierea indicilor parțiali utilizați la calcularea WQI, în funcție de locație, rezultatul fiind prezentat în figura 6.8.

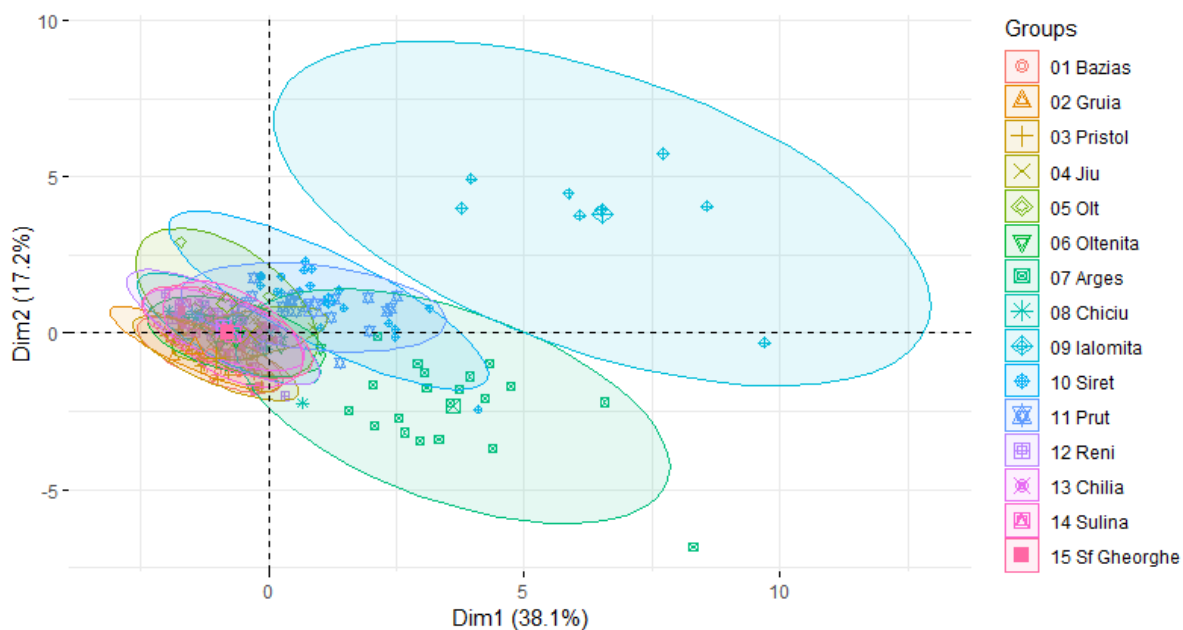


Fig. 6.8. Analiza multifactorială a indicilor parțiali de calitate a apei (reprezențați prin puncte) în funcție de stațiile de monitorizare analizate (reprezentate prin elipse) în perioada 1996-2017

Și în cazul WQI se remarcă râurile Ialomița (elipsa albastru deschis din cadranul situat în partea din dreapta-sus a figurii 6.8.) și Argeș (elipsa verde din cadranul situat în partea din dreapta-jos), în care calitatea apei este mult mai proastă decât cea din Dunăre, urmate de Siret și Prut, unde valorile sunt mai apropiate de cele din Dunăre.

Rezultate similare s-au obținut în studiul realizat de Iticescu et al. 2013 în zona Reni, utilizând aceeași metodă de calcul, pentru perioada 2011-2013, pe un alt set de parametri [152]. În studiul respectiv valorile WQI au fost influențate în special de concentrația cadmiului. De asemenea, aceste studii au pus în evidență o variație sezonieră a predominanței diferiților parametri asupra setului de date.

CAPITOLUL 7. ANALIZA CONCENTRAȚIEI NUTRIENȚILOR ÎN RÂUL DÂMBOVIȚA ÎN PERIOADA 2010-2015

În România, controlul poluării cu nutrienți a devenit o preocupare încă din anul 2002, când a început implementarea proiectului pilot "Controlul Poluării în Agricultură", desfășurat în perioada 2002-2007 și finanțat de GEF (*Global Environmental Facility*), USAID (*United States Agency for International Development*), Guvernul României și cofinanțat de beneficiari. Ulterior, în perioada 2008-2017, s-a derulat proiectul "Controlul Integrat al Poluării cu Nutrienți", în care autoarea prezentei lucrări a fost implicată.

Programul a cuprins extinderea rețelei de monitorizare a calității apelor prin realizarea unor noi foraje, creșterea capacității de monitorizare și analiza datelor pentru evaluarea măsurilor de reducere a poluării implementate.

După cum s-a arătat în capitolele anterioare, unii dintre afluenții Dunării prezintă o încărcare mare cu poluanți proveniți în special din sistemele de canalizare ale aglomerărilor urbane, dar și din surse agricole și ape subterane. Este vorba despre râul Argeș, în care se varsă râul Dâmbovița, râu ce traversează capitala României, Municipiul București, și de Ialomița, în care se varsă Prahova și Teleajen.

Municipiul București are o populație de peste 2 milioane de locuitori și, în cea mai mare parte a perioadei analizate, nu a dispus de o stație de epurare a apelor uzate menajere cu treaptă biologică, prin care să se reducă emisiile de azot. Odată cu aderarea României la Uniunea Europeană, în 2007, a devenit obligatorie conformarea la reglementările europene în ceea ce privește epurarea apelor uzate dar, în același timp, UE a pus la dispoziția țării noastre o mare parte din fondurile necesare realizării investițiilor în acest domeniu. Astfel, stația de epurare a Municipiului București, situată în localitatea Glina, a fost modernizată cu ajutorul acestor fonduri, prima etapă a lucrărilor fiind finalizată la sfârșitul anului 2011. În această etapă s-a asigurat epurarea mecanică a întregului flux de apă uzată ce străbate stația în condiții meteorologice fără precipitații (~10 m³/s), și epurarea avansată (treapta biologică de eliminare a azotului) pentru jumătate din acest flux. Cea de-a doua etapă de modernizare a stației de epurare a început în septembrie 2017, urmând ca la finalizarea acesteia să poată fi asigurată epurarea avansată pentru întregul flux de apă uzată menajeră al orașului, care este evacuat din stația de epurare în râul Dâmbovița.

S-a analizat evoluția calității apei din râul Dâmbovița în perioada 2010-2015, pe baza valorilor medii anuale, pentru indicatorii legați de nutrienții azot (amoniu, azotiți, azotați, azot total) și fosfor (ortofosfați și fosfor total), care reflectă parametrii cei mai importanți pentru poluarea urbană.

Probele s-au luat de pe râul Dâmbovița, din 8 stații de monitorizare, la care s-au adăugat, spre comparație, datele de pe râul Argeș după confluența cu Dâmbovița. Localizarea geografică a stațiilor analizate și poziționarea lor pe hartă este prezentată în Fig. 4.2

Scopul acestei analize este de a evidenția impactul pe care apele uzate din București îl au asupra concentrației nutrienților din râurile Dâmbovița și Argeș, precum și modul în care gradul de poluare a evoluat în perioada analizată.

Într-o primă etapă s-a făcut analiza pe fiecare parametru: au fost obținute diagramele de împrăștiere și s-a analizat încadrarea valorilor în clasele de calitate. Apoi s-a realizat analiza pe componente principale (PCA) pentru a identifica parametrii a căror variație exercită cea mai mare influență asupra setului de date, precum și corelațiile dintre aceștia. Analiza

multifactorială s-a utilizat pentru a evidenția diferențele dintre stațiile analizate și a le identifica pe cele mai poluate.

Se prezintă spre exemplu analiza multivariată a datelor.

7.3. ANALIZA MULTIVARIATĂ A DATELOR

7.3.1. Analiza componentelor principale (PCA)

Pentru a stabili influența tuturor parametrilor analizați la variația setului de date a fost aplicată metoda componentelor principale, care evidențiază în același timp atât ponderea parametrilor, cât și corelațiile dintre aceștia.

Primele două componente (PC1 și PC2) explică 88.09% din variația setului de date, iar primele trei componente explică 98.66%, prin urmare setul de date poate fi redus de la 6 parametri la 3 componente principale fără a pierde informațiile esențiale.

În PC1 influența cea mai mare este dată de amoniu (0.4734), urmată de ortofosfați (0.4669), fosfor total (0.4629) și azot total (0.4519). Este cât se poate de clar că această componentă reflectă deversarea de ape uzate din București de la stația de epurare Glina, care are un impact major asupra setului de date (73.39%)

Cea de-a doua componentă este dominată de azotați (-0.8955), azoții având și ei o influență, dar mult mai mică (-0.4049). PC2 reflectă poluarea dintre Arcuda și Dragomirești, care este de altă natură decât cea cu ape uzate menajere, impactul fiind mult mai mic decât cel de la Glina (14.71%).

Primele două componente (PC1 și PC2) sunt reprezentate grafic în figura 7.8., în care lungimea săgeților este proporțională cu coeficienții corespunzători parametrilor respectivi, iar unghiurile dintre săgeți reflectă corelațiile dintre parametri. Unghiurile foarte mici reflectă corelații pozitive, săgețile diametral opuse reflectă corelații negative, iar unghiurile drepte reflectă absența oricărei corelații.

Din figura 7.8. se observă influența majoră a grupului amoniu, ortofosfați, fosfor total, care se află într-o strânsă corelație pozitivă, săgețile fiind aproape suprapuse. Azotul total este și el în corelație pozitivă cu amoniul, dar unghiul dintre săgeți este ceva mai mare, deoarece acesta este influențat și de azotați.

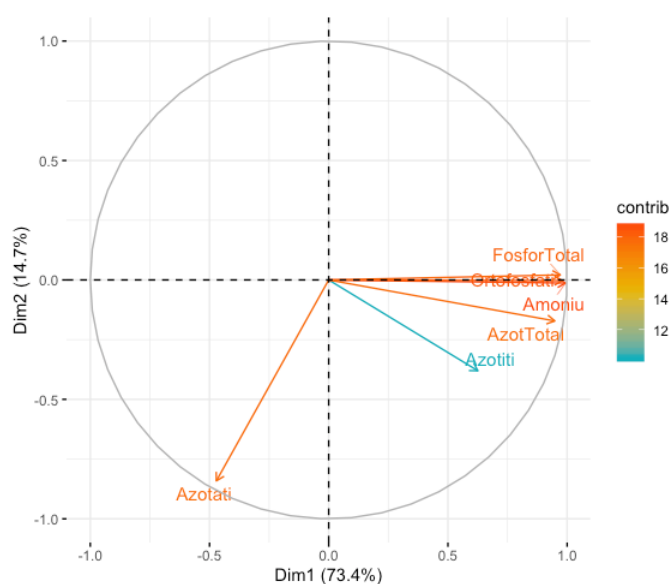


Fig. 7.8. Reprezentarea grafică a PC1(Dim1) și PC2 (Dim2) pentru mediile anuale de la stațiile analizate în perioada 2010-2015

Influența azotaților este destul de mare, dar este independentă de ceilalți parametri, iar azoțiții au cea mai mică influență asupra variației setului de date.

7.3.2 Analiza factorială

Pentru a diferenția simultan atât influența parametrilor cât și pe cea a punctului de prelevare, a fost aplicată metoda analizei multifactoriale. Rezultatele acestei analize sunt reprezentate grafic în figura 7.9., în care elipsele corespund locațiilor, iar punctele reprezintă parametrii.

Din figura 7.9. se distinge în zona din stânga sus grupul stațiilor 1-4, caracterizate de o poluare redusă, calitatea apei fiind de cele mai multe ori în clasa I. Stațiile 7-8 (Bălăceanca și Budești) domină partea dreaptă a figurii, fiind puternic afectate de deversarea de ape uzate menajere de la stația de epurare a municipiului București. Figura evidențiază și cazul stației de la Dragomirești (5), situată înainte de intrarea râului Dâmbovița în București, care este afectată de poluarea cu nitrați.

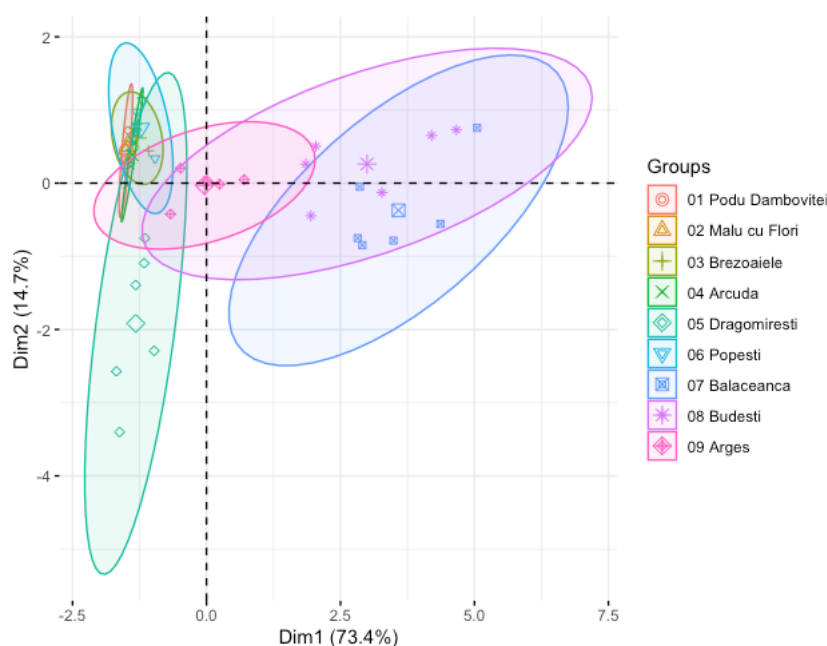


Fig. 7.9. Analiza multifactorială a setului de date pentru mediile anuale de la stațiile analizate în perioada 2010-2015

Stația de pe râul Argeș (9), situată după confluența cu Dâmbovița, are o poziționare mediană, aici poluarea nefiind atât de gravă ca la stațiile 7-8, în același timp calitatea apei fiind inferioară celei de la stațiile 1-4. Figura sugerează faptul că, pe lângă faptul că râul Argeș are un debit mai mare decât Dâmbovița, acesta are și un grad de poluare mai mic, astfel încât la confluență are loc un fenomen de diluție, prin care se reduce impactul apelor uzate menajere din București asupra mediului acvatic.

În final a fost realizată o ultimă analiză factorială care să diferențieze locațiile, rezultatele acesteia fiind reprezentate în figura 7.10.

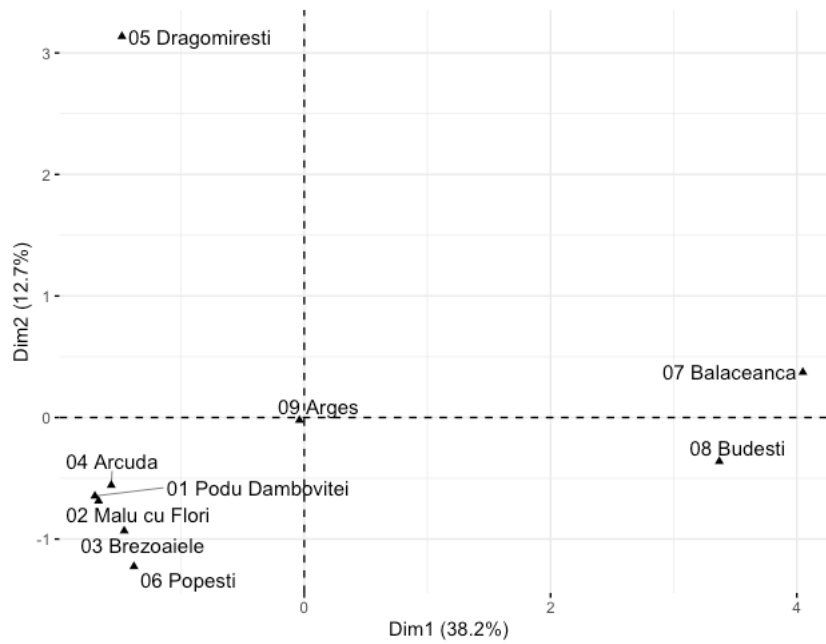


Fig. 7.10. Analiza datelor în funcție de locație, pentru mediile anuale de la stațiile de pe Dâmbovița și Argeș din perioada 2010-2015

Concluziile care se desprind din analiza figurii 7.10 sunt similare cu cele de la figura 7.9. În plus, se observă mai clar că efectele poluării cu azotați dintre Arcuda și Dragomirești sunt eliminate prin autoepurare, astfel încât în aval, la Popești, înainte de Glina, calitatea apei este apropiată de cea din amonte, de la stațiile 1-4.

Deversarea apelor uzate menajere din municipiul București (figura 7.11.) are un impact major asupra calității apei râului Dâmbovița, evidențiat prin poluarea severă cu amoniu și fosfor, după cum reiese din analizele efectuate în acest capitol.

Un studiu realizat de Ionescu et al. în iunie 2018 în zona de confluență dintre Dâmbovița și Argeș a evidențiat de asemenea faptul că amoniul se încadra în clasa V în Dâmbovița înainte de confluență, în clasa I în Argeș înainte de confluență și în clasa IV în Argeș după confluență [20], ceea ce arată că problema s-a menținut și în anii care au urmat perioadei analizate în prezenta lucrare.

CONCLUZII GENERALE

Analiza evoluției în timp a parametrilor de calitate a apei prezintă interes pentru cercetători și autorități deoarece oferă informații cu privire la modificările ce au loc în bazinul hidrografic pe termen lung și permite evaluarea eficienței măsurilor de combatere a poluării, în contextul angajamentelor naționale și internaționale.

Prezenta lucrare se înscrie în preocupările științifice naționale și internaționale privind managementul integrat al resurselor de apă în general și în mod special în preocupările cercetătorilor români pentru evoluția calității apei din Dunăre. Studiul se concentrează asupra Dunării de Jos și a principalilor afluenți de pe teritoriul României în 15 stații de monitorizare selectate cu analiza a 14 parametri. De asemenea se realizează pentru zona Argeș, cu un grad ridicat de poluare, un studiu de caz pe râul Dâmbovița, în care sunt deversate apele uzate de la stația de epurare a Municipiului București, în 8 stații de monitorizare a 6 parametri importanți pentru poluarea urbană. Se realizează astfel un prim deziderat al managementului resurselor de apă, monitorizarea și analiza datelor, necesare pentru etapele următoare de prognoză și intervenție.

Analiza parametrilor de calitate a apei din Dunăre în perioada 1996-2017

Evoluția în timp a parametrilor de calitate a apei în perioada 1996-2017

- Sunt prezentate rezultatele analizei statistice de corelare Spearman între valorile determinate și data măsurării acestora, care pun în evidență tendința evolutivă în timp (crescătoare sau descrescătoare) semnificativă sau nu, pentru parametri analizați la fiecare stație în perioada 1996-2017.
- Din analiza datelor existente pentru debit la 11 stații, a rezultat că la 9 locații debitele au scăzut semnificativ în perioada analizată, pe râul Argeș au crescut, iar la Sf. Gheorghe rezultatul nu este semnificativ din punct de vedere statistic.
- Temperatura nu a prezentat modificări semnificative din punct de vedere statistic decât la două dintre cele 15 stații analizate, Chiciu și Prut, la acestea tendința fiind de creștere. Datele din perioada 1996-2017 reflectă un regim termic normal, fără anomalii, caracteristic unei clime temperate, cu o valoare medie a temperaturii apei în jur de 14°C.
- pH-ul a crescut la 11 din cele 15 stații, a scăzut în Argeș, iar la Ialomița, Siret și Prut rezultatul analizei nu a fost concludent. Marea majoritate a datelor s-au încadrat în intervalul 6.5-8.5 prevăzut în normele din România
- Oxigenul dizolvat a crescut la 8 stații (poziționate spre gurile de vărsare în Marea Neagră), reflectând o îmbunătățire a calității apei, iar la 7 stații rezultatul analizei nu a fost concludent. Peste 75% din valori se încadrează în clasele de calitate I și II (>7 mg O₂/L). Pe râul Argeș, valorile sunt mai mici decât la celelalte stații, dar peste 50% din valori sunt în clasele I și II.

- Saturația oxigenului a crescut la 10 stații, a scăzut la 3 (în zona Jiu, Oltenița și Argeș) și nu s-a modificat semnificativ la 2 locații (Olt și Ialomița). Peste 75% din valori sunt în clasa I de calitate, saturația oxigenului fiind foarte bună în perioada analizată.
- Evoluția CBO5 și CCO-Mn a fost similară, cu o creștere semnificativă pe râul Jiu și la Oltenița, în timp ce la majoritatea celorlalte stații calitatea apei s-a îmbunătățit.
- Consumul biochimic de oxigen CBO5 a scăzut la 10 stații, a crescut la 2 (Jiu și Oltenița), și nu a avut o evoluție semnificativă statistic la 3 stații (Gruița, Olt și Ialomița). Peste 75% din valori sunt în clasele de calitate I și II (<5 mg O₂/L), cu valori mai mari în râurile Jiu, Argeș și Ialomița, precum și la Oltenița.
- Consumul chimic de oxigen CCO-Mn a scăzut la 11 stații, a crescut în Jiu și la Oltenița, și nu s-a modificat semnificativ la 2 stații (Olt și Ialomița). Peste 75% din valori sunt în clasa I de calitate (<5 mg O₂/L), cu excepția râurilor Argeș, Ialomița și Siret, unde valorile sunt mai mari.
- CCO-Cr a crescut semnificativ în timp pe prima porțiune a Dunării, de la intrarea în țară până la Chiciu, dar pe ultima porțiune, de la Reni la Marea Neagră, poluarea cu compuși organici a scăzut în perioada analizată. Aproximativ 75% din valori sunt în clasa I de calitate (<10 mg O₂/L) la intrarea în țară și în clasa II (<25 mg O₂/L), la vărsarea Dunării în Marea Neagră, dar există și valori mult mai mari, în special în râul Ialomița.
- Variația în timp a parametrilor azotului (N-NH₄, N-NO₂, N-NO₃, TN) arată o îmbunătățire semnificativă a calității apei în perioada analizată la majoritatea stațiilor selectate, și în special pe ultima porțiune a Dunării, de la Reni la vărsarea în Marea Neagră, precum și pe râurile Siret și Prut. Scăderea concentrației azotului amoniacal poate fi un indiciu al îmbunătățirii capacităților de epurare a apelor uzate menajere în localitățile ce deversează în bazinul Dunării de Jos.
- Amoniu a scăzut la 13 stații, iar la 2 stații (Argeș și Ialomița) nu s-au produs modificări semnificative din punct de vedere statistic. Peste 75% din valorile amoniului sunt în clasa I de calitate (<0.4 mg N/L), mai puțin în cazul celor doi afluenți Argeș și Ialomița, poluarea cu amoniu fiind un indiciu al deversării de ape uzate municipale insuficient epurate.
- Azotiții au scăzut la 13 stații, la Gruița nu s-au produs modificări semnificative, iar în râul Argeș valorile au crescut în perioada analizată. Peste 50% din valori sunt în clasele I și II de calitate (<0.03 mg N/L), mai puțin în râurile Argeș și Ialomița.
- Azotații au scăzut la 13 stații, au crescut în râul Olt și nu s-au modificat semnificativ în râul Ialomița. Peste 75% din valori sunt în clasele de calitate I și II (<3 mg N/L) la toate stațiile analizate.
- Azotul total a scăzut la 9 stații, iar la 4 stații modificările nu au fost semnificative. Toate valorile sunt în clasele de calitate I și II (<7 mg N/L) la toate stațiile, mai puțin în râurile Argeș și Ialomița, unde peste 75% din valori sunt în primele două clase.
- Parametrii fosforului (P-PO₄ și TP) au scăzut pe porțiunea de la Bazias la Oltenița, apoi au crescut sau nu au avut modificări semnificative pe ultima porțiune a Dunării.
- Ortofosfații au scăzut în 5 stații, de la Bazias la Oltenița, au crescut în 4 stații (Argeș - Reni), și nu au avut modificări semnificative la 6 stații. Peste 75% din valori au fost în clasa I de calitate (<0.1 mg P/L), cu excepția râurilor Argeș și Ialomița, unde valorile au fost mai mari.

- Fosforul total a scăzut de la Bazias la Oltenița și nu s-a modificat semnificativ la 9 stații de la Chiciu până la vărsare. Peste 75% din valori s-au încadrat în clasa I de calitate (<0.15 mg P/L), cu excepția râurilor Argeș și Ialomița, unde majoritatea valorilor au fost în clasa II.

Comparația dintre valorile de la Baziaș și cele de la gurile de vărsare a Dunării în Marea Neagră (Chilia, Sulina, Sf. Gheorghe)

- Sunt prezentate rezultatele aplicării analizei ANOVA și a testului t între stația Baziaș și fiecare dintre celelalte privind evoluția spațială a calității apei, în sensul îmbunătățirii sau deteriorării de la intrarea în România, la Baziaș, până la vărsarea în Marea Neagră.
- Temperatura, pH-ul, oxigenul dizolvat, saturația oxigenului și azotații nu diferă semnificativ între intrarea și ieșirea din țară.
- Consumul biochimic de oxigen la 5 zile (CBO5), ortofosfații și fosforul total au avut valori mai mici la ieșire decât la intrarea în țară în perioada studiată (mai puțin CBO5 la Sulina, unde diferența nu este semnificativă), ceea ce indică o poluare mai redusă pe sectorul românesc decât cea din amonte.
- Consumul chimic de oxigen (CCO-Mn pentru oxidarea substanțelor organice biodegradabile și CCO-Cr pentru oxidarea substanțelor organice biodegradabile și nebiodegradabile), amoniul, azotații și azotul total au avut valori mai mari la ieșirea din țară decât la intrare (cu excepția amoniului la Sf. Gheorghe), indicând o poluare crescută pe teritoriul României în comparație cu cea din amonte. Cu toate acestea, nivelul de încărcare cu poluanți biodegradabili este redus, valorile CCO-Mn de la stațiile de pe Dunăre încadrându-se în clasa I de calitate până la cuartila 3, chiar și la vărsarea în Marea Neagră. În ceea ce privește CCO-Cr, valorile medii sunt în clasa I de calitate la intrarea în țară, iar la ieșire în clasa II.

Analiza multivariată a datelor

- Analiza componentelor principale, PCA, s-a efectuat utilizând valorile medii anuale pentru un număr de 12 parametri la cele 15 stații selectate. Aceasta oferă informații cu privire la parametrii a căror variație influențează cel mai mult setul de date, precum și la corelațiile dintre parametri.
- În PC1 parametrii cu cea mai importantă contribuție sunt amoniu, sulfati, fosfor total și CBO5, această componentă explicând 36.77% din variația setului de date.
- În PC2 parametrii cu cea mai importantă contribuție sunt CCO-Cr și clorurile aceasta componentă explicând 17.10% din variația setului de date.
- Primele 6 componente explică împreună peste 80% din variația setului de date, prin urmare numărul de variabile ar putea fi redus de la 12 la 6 fără a pierde informațiile esențiale.
- S-au evidențiat puternice corelații pozitive între oxigen dizolvat (OD) și pH, între cloruri și reziduu uscat, între sulfati și azotați și corelații negative între OD și ortofosfați și între pH și fosfor total.
- Analiza factorială multiplă (care analizează simultan atât parametrii de calitate a apei cât și locația de prelevare) pune în evidență poluarea din afluenții Argeș și Ialomița, care se diferențiază clar de celelalte stații analizate. Râul Argeș este afectat mai mult de grupul fosfor total– amoniu, iar râul Ialomița de grupul CCO-Cr, cloruri, reziduu uscat.

CCO-Cr indică poluarea cu compuși organici. Aceste aspecte au fost evidențiate pentru fiecare parametru în parte prin statistica descriptivă și testul t.

Indicele de calitate a apei WQI

- S-a folosit metoda Indicelui de calitate a apei (WQI) ca instrument de evaluare globală a calității apei din Dunăre, metodă utilă pentru a stabili dacă apa este adecvată pentru diferite utilizări, evoluția calității în timp și identificarea unor eventuale surse de poluare.
- S-a aplicat metoda aritmetică ponderată pentru calculul WQI, utilizând 10 parametri de calitate a apei corespunzător selectați și mediile anuale aferente acestora din perioada 1996-2017 de la cele 15 stații analizate. Ponderarea s-a realizat în funcție de valorile limită pentru clasa de calitate II, conform standardelor naționale pentru parametrii respectivi.
- Dintre cele 260 de valori ale WQI calculate la cele 15 stații analizate, 23 de valori s-au încadrat în intervalul 0-25 (calitate *excelentă*), 186 în intervalul 26-50 (calitate *bună*), 23 în intervalul 51-75 (calitate *proastă*), 9 în intervalul 76-100 (*foarte proastă*), 17 peste 100 (*neadecvată*).
- Peste 80% din valorile calculate indică o calitate a apei *excelentă* sau *foarte bună* (valori cuprinse în intervalul 0-50).
- Analiza în timp a valorilor WQI a evidențiat o îmbunătățire semnificativă a calității apei la 12 (Baziaș, Gruia, Pristol, Olt, Oltenița, Chiciu, Siret, Prut, Reni, Chilia, Sulina, Sf. Gheorghe) dintre cele 15 stații analizate. Pentru celelalte 3 stații (Jiu, Argeș și Ialomița) rezultatul nu este semnificativ din punct de vedere statistic.
- În râul Argeș calitatea apei a fost *foarte proastă* sau *neadecvată* în toată perioada analizată.
- Metoda WQI este utilă pentru evaluarea calității globale a apei și, în special pentru a urmări evoluția acesteia pe perioade lungi de timp. Ea evidențiază, de asemenea, diferențele dintre stațiile de monitorizare analizate, ce sunt în concordanță cu rezultatele obținute prin celelalte analize și vin în completarea acestora.

Analiza concentrației nutrienților în râul Dâmbovița în perioada 2010-2015

- S-au analizat valorile medii anuale la 8 stații de monitorizare de pe râul Dâmbovița și au fost comparate cu cele din râul Argeș, după confluența cu Dâmbovița. 6 stații sunt situate în amonte față de stația de epurare a municipiului București de la Glina, iar 2 stații sunt situate după evacuarea apelor uzate din București în Dâmbovița.
- Calitatea apei a fost, în general, în clasa I în amonte față de Glina, și în clasele IV și V în aval, după deversarea apelor uzate municipale.
- Poluarea cu ape uzate menajere este caracterizată de valori mari pentru amoniu, azotați, azot total, ortofosfați și fosfor total. Valorile azotaților rămân în clasa I după Glina.
- Între Arcuda și Dragomirești există o sursă de poluare cu azotați (posibil din activități agricole), care nu afectează însă stațiile următoare, valorile revenind în clasa I la Popești.
- Nivelul poluării provenite din evacuarea de ape uzate din București se diminuează după confluența dintre Dâmbovița și Argeș prin fenomenul de diluție.

- Este necesară creșterea capacității de epurare a stației de la Glina pentru a reduce poluarea Dâmboviței și, implicit, a Argeșului și Dunării cu compuși ai azotului și fosforului.

Metodele de analiză statistică și prelucrare a datelor aplicate în lucrare sunt utile în analiza unor seturi complexe de date, pentru a extrage informațiile importante, a stabili tendințele evolutive și a identifica eventuale corelații între diferiți parametri, care să vină în sprijinul autorităților în luarea deciziilor și întocmirea planurilor de măsuri pentru atingerea obiectivelor de mediu.

Chiar dacă nivelul poluării din unii afluenți este mult mai mare decât cel din Dunăre, acesta nu afectează semnificativ calitatea apei din Dunăre, debitul acesteia fiind mult mai mare decât al afluenților.

Pe ansamblu, în perioada analizată, calitatea apei din Dunăre a fost bună (parametrii analizați s-au situat în clasele I și II), iar valorile s-au îmbunătățit pentru cei mai mulți dintre parametrii analizați.

Contribuții originale

Această lucrare reprezintă o bază pentru studii ulterioare privind Dunărea, rezultatele obținute putând fi valorificate în diferite domenii de aplicații practice și teoretice.

S-a efectuat în premieră un studiu amplu, în timp și pe o arie mare, a calității apei din Dunăre pe teritoriul României și din râul Dâmbovița, în zone limitrofe orașului București, care deversează ape uzate menajere insuficient epurate în Dâmbovița, acestea ajungând ulterior în Argeș și Dunăre.

S-au analizat date disponibile privind 14 parametri importanți pentru calitatea apei pe o perioadă de 22 de ani (1996-2017) pentru Dunăre în toată zona României și s-au obținut și analizat date pentru apa din Dâmbovița privind 6 parametri legați de nutrienții azot și fosfor, care reflectă parametrii cei mai importanți pentru poluarea urbană pe o perioadă de 6 ani (2010-2015).

S-au aplicat metode statistice complementare descriptive și multivariate, complexe, pentru a încadra valorile obținute la diferite stații de monitorizare în clasele de calitate stabilite de standardele din România și a evalua modul în care valorile au evoluat în această perioadă.

S-au realizat noi tipuri de analize în locațiile propuse, neabordate de ceilalți cercetători. Astfel, s-au comparat valorile parametrilor de la intrarea în țară cu cele din aval, precum și cu cele din principalii afluenți de pe teritoriul României (testul t).

S-a realizat analiza PCA pe valorile medii anuale, s-au identificat parametrii cu cele mai mari variații (în timp și între stațiile analizate) și s-au evidențiat corelațiile dintre parametri.

Prin analiza factorială s-a pus în evidență diferența dintre calitatea apei din Dunăre și cea din afluenți, în special din râurile Argeș și Ialomița.

S-a realizat o analiză a calității apei prin metoda Indicelui de Calitate a Apei (WQI) și s-a analizat evoluția sa în timp la stațiile analizate.

S-a analizat poluarea cu nutrienți a râului Dâmbovița și rolul jucat de stația de epurare a Municipiului București în perioada 2010-2015.

PERSPECTIVE DE DEZVOLTARE ULTERIOARĂ

Studierea și alegerea unui program de modelare și predicție a calității apei. Folosirea rezultatelor cercetării pentru elaborarea de prognoze privind evoluția calității apei în viitor.

Identificarea surselor de poluare organică pe râul Ialomița ce determină creșterea consumului chimic de oxigen CCO-Cr.

Folosirea datelor pentru un studiu complex incluzând apa, materiile în suspensie și sedimentele pe aceeași perioadă de timp.

Urmărirea evoluției calității apei din Dâmbovița după anul 2015 pentru a evalua performanțele stației de epurare de la Glina după realizarea etapei a doua a lucrărilor de extindere și modernizare.

LUCRĂRI PUBLICATE

PUBLICAȚII ÎN DOMENIUL TEZEI

Articole ISI în domeniul tezei

- **R.M. Frîncu, O. Iulian**, Long-term Trends in Water Quality Indices in The Lower Danube (1996-2017), *Ecohydrology & Hydrobiology* (in press), FI=1.877.
- **R.M. Frîncu, O. Iulian**, Long-term Water Quality Trends in The Lower Danube (1996-2017), *UPB Scientific Bulletin*, (in press).
- **R.M. Frîncu, C. Omocea, C. Eni, M.E. Ungureanu, O. Iulian**, "Seasonality and Correlations between Water Quality Parameters in the Lower Danube at Chiciu for the Period 2010-2012", *Rev. Chim.*, vol. **71(2)**, 2020, pp. 449-455, FI-1.755.

Participări la conferințe naționale/ internaționale

- **R.M. Frîncu, O. Iulian**, "Long Term Trends of Oxygen Parameters in the Lower Danube (1996-2014)", poster, International Conference CHIMIA 2018 "New trends in applied chemistry", 24-26 May 2018, Constanta, Romania, Book of Abstracts, pp. 53, ISSN 2360-3941.
- **R.M. Frîncu, O. Iulian**, "Organic pollution in the Lower Danube and Romanian Tributaries (1996-2014)", poster, 20th Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, RICCE, 2017, 6-9 Sept. 2017, Poiana Brasov, Romania.
- **R.M. Frîncu, O. Iulian**, "Trends in Nutrients Concentrations in the Lower Danube (1996-2012)", comm., International Symposium: Priorities of Chemistry for a Sustainable Development - PRIOCHEM, ed. XII, 27-28 Oct. 2016, Bucharest, Book of Abstracts, pp. 71, ISSN 2285 8334.

BIBLIOGRAFIE

- [6] *A. Malagó, F. Bouraoui, O. Vigiak, B. Grizzetti and M. Pastori*, "Modelling water and nutrient fluxes in the Danube River Basin with SWAT", in *Sci. Total Environ.*, **vol. 603-604**, 2017, pp. 196-218.
- [8] *U. Horstmann, A. Davidov, A. Cociasu and V. Velikova*, "Nutrient management in the Danube Basin and its impact on the Black Sea", in *Osterreichische Wasser- und Abfallwirtschaft*, **vol. 55**, no. 11-12, 2003, pp. 205-211.
- [11] *D. Jaruskova and I. Liska*, "Statistical analysis of trends in organic pollution and pollution by nutrients at selected Danube river stations", in *J. Environ. Monitor.*, **vol. 13**, no. 5, 2011, pp. 1435-1445.
- [12] *C. Hamchevici and I. Udrea*. "Pollution by Nutrients in the Danube Basin", in *Handbook of Environmental Chemistry*, vol. 39, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2015, pp. 39-60.
- [15] *A. Cociasu and L. Popa*, "Significant changes in Danube nutrient loads and their impact on the Romanian Black Sea coastal waters", in *Cercet. Mar.*, **vol. 35**, 2004, pp. 25-38.
- [16] *A. M. Anghel et al.*, "Advanced processing of environmental data for establishing the ecological status of the lower danube water in terms of nutrients", in *J. Environ. Prot. Ecol.*, **vol. 18**, no. 3, 2017, pp. 853-861.
- [17] *A. H. Ismail and D. Robescu*, "Effects of the point source pollution on the concentration of BOD in the Danube River, Romania", in *UPB Sci. Bull., Series D*, **vol. 79**, no. 3, 2017, pp. 173-184.
- [18] *A. Ismail and L. D. Robescu*, "Assessment of water quality of the Danube river using water quality indices technique", *Environ. Eng. Manag. J.*, **vol. 18**, 2019, pp. 1727-1737.
- [19] *F. Dumitrache and E. Diacu*, "Study on the Seasonal Variation of Nitrogen Nutrients Content from Ialomita River Hydrographic Basin", in *Rev. Chim. (Bucharest)*, vol. 61, 2010, pp. 328-332.
- [20] *P. Ionescu et al.*, "Quality Assessment of Some Freshwater Resources Located in Bucharest and Surrounding Areas II. Water quality assessment of Arges and Dambovita rivers", in *Rev. Chim. (Bucharest)*, **vol. 70**, 2019, pp. 3638-3643.
- [28] ORDIN nr. 161 din 16 februarie 2006 pentru aprobarea Normativului privind clasificarea calitatii apelor de suprafata in vederea stabilirii starii ecologice a corpurilor de apa".
- [48] LEGE nr. 107 din 25 septembrie 1996 Legea apelor.
- [68] *A. C. Rencher*, *Methods of Multivariate Analysis*, 2nd Revised ed., John Wiley & Sons Inc, New York, United States, 2002.
- [75] *M. Kachroud, F. Trolard, M. Kefi, S. Jebari and G. Bourrié*, "Water quality indices: Challenges and application limits in the literature", in *Water-Sui.*, **vol. 11**, no. 2, 2019.
- [78] *C. R. Ramakrishnaiah, C. Sadashivaiah and G. Ranganna*, "Assessment of Water Quality Index for the Groundwater in Tumkur Taluk, Karnataka State, India", in *J. Chem.-NY*, **vol. 6(2)**, 2009, pp. 523-530.

- [79] *S. Tyagi, B. Sharma and P. Singh*, "Water Quality Assessment in Terms of Water Quality Index", in *American Journal of Water Resources*, **vol. 1**, 2013, pp. 34-38.
- [98] *H. Behrendt et al.*, "Nutrient inputs and loads in the Danube River system - Results of a River System Oriented Model Analysis", in *Osterreichische Wasser- und Abfallwirtschaft*, **vol. 55**, no. 9-10, 2003, pp. 183-189.
- [100] *H. Kroiss, M. Zessner and C. Lampert*, "The importance of phosphorus in residential water management as demonstrated in the Danube Basin", in *Osterreichische Wasser- und Abfallwirtschaft*, **vol. 60**, no. 3-4, 2008, pp. 35-43.
- [101] *K. Ilijević, I. Gržetic, I. Živadinovic and A. Popović*, "Long-term seasonal changes of the Danube River eco-chemical status in the region of Serbia", in *Environ. Monit. Assess.*, **vol. 184**, no. 5, 2012 pp. 2805-2828.
- [104] *V. M. Radu, E. Diacu, P. Ionescu and G. Deak*, "Spatio-temporal characterization of nutrient pollution in lower Danube area", in *Rev. Chim. (Bucharest)*, **vol. 66**, no. 5, 2015, pp. 601-606.
- [105] *C. Spiridon et al.*, "Seasonal variations of nutrients concentration in aquatic ecosystems from danube delta biosphere reserve", in *AAFL Bioflux*, **vol. 11**, no. 6, 2018, pp. 1882-1891.
- [114] *L. Török, Z. Török, E. M. Carstea and D. Savastru*, "Seasonal variation of eutrophication in some lakes of danube delta biosphere reserve", in *Water Environ. Res.*, **vol. 89**, no. 1, 2017, pp. 86-94.
- [120] *J. Friedrich et al.*, "Nutrient uptake and benthic regeneration in Danube Delta Lakes", in *Biogeochemistry*, **vol. 64**, no. 3, 2003, pp. 373-398.
- [153] *C. Iticescu et al.*, "Lower danube water quality quantified through WQI and multivariate analysis", in *Water-Sui.*, **vol. 11**, no. 6, 2019, pp.1-20.
- [156] *E. Diamantini, S. R. Lutz, S. Mallucci, B. Majone, R. Merz and A. Bellin*, "Driver detection of water quality trends in three large European river basins", in *Sci. Total Environ.*, **vol. 612**, 2018, pp. 49-62.
- [189] *R. M. Frincu and O. Iulian*, "Long-term Water Quality Trends in The Lower Danube (1996-2017)", in *UPB Sci. Bull. Series B*, in press.
- [194] *R. M. Frîncu and O. Iulian*, "Organic pollution in the Lower Danube and Romanian Tributaries (1996-2014)", at the 20th Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering RICCCE, Poiana Brasov, Romania, 2017.
- [197] *R. M. Frincu, O. Iulian*, "Long-term Trends in Water Quality Indices in the Lower Danube (1996-2017)", in *Ecology & Hydrobiology*, in press.
- [211] *R.M. Frincu, C. Omocea, C.I. Eni, E.M. Ungureanu and O. Iulian*, "Seasonality and Correlations between Water Quality Parameters in the Lower Danube at Chiciu for the Period 2010-2012", in *Rev. Chim. (Bucharest)*, **vol. 71**, no. 2, 2020, p. 449-455.
- [223] *D. Satish Chandra, S. Asadi and M. V. S. Raju*, "Estimation of water quality index by weighted arithmetic water quality index method: A model study", in *International Journal of Civil Engineering and Technology*, **vol. 8**, 2017, pp. 1215-1222.
- [231] *A. H. Ismail And D. Robescu*, "Effects of the point source pollution on the concentration of BOD in the Danube River, Romania", *UPB Sci. Bull., Series D*, **vol. 79**, no. 3, 2017, pp. 173-184.
- [232] *I. D. Pulford*, "The Chemistry of the Solid Earth", in *Principles of Environmental Chemistry*, R. M. Harrison Ed., RCS Publishing, Cambridge, 2007.