

ROMÂNIA
MINISTERUL EDUCAȚIEI NAȚIONALE
UNIVERSITATEA “VASILE ALECSANDRI” DIN BACĂU

REZUMAT
TEZĂ DE DOCTORAT

EVALUAREA CALITĂȚII APELOR DE SUPRAFAȚĂ
ȘI SOLUȚII SUSTENABILE DE DEPOLUARE

DOCTORAND:

Chimist Violeta Preda (Năstuneac)

COORDONATOR ȘTIINȚIFIC:

Prof. univ. dr. chim. Florentina- Daniela Munteanu

BACĂU
2019



ROMÂNIA
MINISTERUL EDUCAȚIEI NAȚIONALE
**UNIVERSITATEA „VASILE ALECSANDRI” DIN
BACĂU**

Calea Mărășești, Nr. 157, Bacău, 600115
Tel. +40-234-542411, fax +40-234-545753
www.ub.ro; e-mail:rector@ub.ro



REZUMAT

**EVALUAREA CALITĂȚII APELOR DE
SUPRAFAȚĂ ȘI SOLUȚII SUSTENABILE DE
DEPOLUARE**

DOCTORAND:

Chimist Violeta Preda (Năstuneac)

COORDONATOR ȘTIINȚIFIC:

Prof. univ. dr.chim. Florentina Daniela Munteanu

Bacău

-2019-

MULȚUMIRI

Am deosebita onoare să-mi exprim, din suflet, recunoștința față de cei care m-au îndrumat, sprijinit, consiliat și încurajat în această călătorie științifică.

Primele mele gânduri se îndreaptă către doamna prof.univ.dr. chim. Florentina Daniela Munteanu, cu care am simțit că rezonez pe tot parcursul colaborării noastre. Îi mulțumesc din suflet pentru tot sprijinul acordat, pentru dăruirea și implicarea de care a dat dovadă în scopul finalizării cu succes a acestei etape din viața mea.

Mulțumirile mele merg și către doamna conf. univ.dr. ing. Iuliana-Mihaela Lazăr care mi-a deschis acest drum și m-a îndrumat cu profesionalism în primii ani de pregătire a doctoratului.

De asemenea, le mulțumesc membrilor comisiei de îndrumare din cadrul Universității „Vasile Alecsandri” Bacău pentru sprijinul acordat.

Le mulțumesc profesorilor coordonatori din cadrul Institutului Superior de Inginerie, Porto: Cristina Maria Fernandes Delerue Alvim de Matos, Olga Manuela Matos de Freitas, Sonia Adriana Ribeiro da Cunha Figueiredo și Valentina Maria Fernandes Domingues, care m-au îndrumat pe tot parcursul stagiului meu la acest institut.

Mulțumesc colegilor din cadrul serviciilor Laborator și Monitoring - Administrația Bazinală de Apă Siret, pentru ajutorul acordat.

În același timp doresc să le mulțumesc colegilor de la școala doctorală cu care am împărtășit momente frumoase și emoționante pe parcursul întregii etape de pregătire a doctoratului.

Nu în ultimul rând aș dori să mulțumesc familiei și prietenilor pentru susținere și încurajare. În mod special mă adresez soțului și băiatului meu, care mi-au fost aproape pe tot parcursul acestui demers științific

CUPRINS

INTRODUCERE.....	4
1. Context	4
2. Oportunitatea și importanța temei de cercetare.....	5
3. Scopul cercetării	7
4. Obiectivele cercetării.....	8
5. Planul tezei de doctorat	8
BAZINUL HIDROGRAFIC SIRET	10
1. Bazinul Siret. Hidrografie	10
2. Relief	10
3. Utilizarea terenului	11
4. Geologie. Clima	11
5. Resurse de apă.....	12
REZULTATE ȘI DISCUȚII.....	13
1. Rezultate privind evaluarea calității apelor de suprafață din Bazinul Hidrografic Siret.....	13
1.1. Evaluarea calității apelor de suprafață din BH Siret prin calcularea indicilor de poluare globală	13
2. Metode de îndepărtare a cipermetrinului din apă cu ajutorul algelor marine	16
2.1. Metode de cinetica adsorbției cipermetrinului pe alge marine: <i>Saccorhiza</i>, <i>Ascophyllum</i> și <i>Fucus spiralis</i>	19
2.2. Metode de echilibrul adsorbției cipermetrinului pe alge marine <i>Saccorhiza</i> și <i>Fucus spiralis</i>	20
CONCLUZII ȘI PERSPECTIVE DE LUCRU	23

1. Concluzii privind îndeplinirea obiectivelor.....	23
1.1. Îndeplinirea obiectivelor principale	23
1.2. Îndeplinirea obiectivelor secundare	25
2. Concluzii privind direcțiile ulterioare de dezvoltare a cercetării	25
BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ.....	26

INTRODUCERE

1. Context

Apa este necesară tuturor organismelor vii. Aceasta joacă un rol important în multe procese naturale și este esențială în nenumărate reacții fizice și chimice. Apa este considerată o resursă regenerabilă, referindu-se la porțiunea care circulă prin ciclul hidrologic. Conform Raportului Organizației Națiunilor Unite (ONU) - United Nations/World Water Assessment Program [1], deși 70% din suprafața pământului este acoperită de apă, numai 2,5% din această apă este proaspătă și numai 0,3% din această apă este disponibilă pentru uz uman. În plus, presiunile asupra acestei resurse sunt în creștere.

În prezent, se estimează că oamenii folosesc 54% din totalitatea apei dulci accesibile din râuri, lacuri și acvifere subterane și până în 2025 aceasta va crește la 70% [1]. Această estimare reflectă numai impactul creșterii populației. Dacă consumul de resurse pe apă pe cap de locuitor continuă să crească la rata actuală, omenirea ar putea folosi mai mult de 90% din toată apa dulce disponibilă în 25 de ani, lăsând doar 10% pentru toate celelalte organisme [1].

La începutul secolului al XXI-lea, Pământul se confruntă cu o gravă criză a apei [1]. Toți indicatorii sugerează că se înrăutățesc și vor continua să facă acest lucru, dacă nu se iau măsuri corective.

Recent, tot mai multe corpuri de apă de suprafață sunt afectate negativ de activitățile umane, de ex. prin urbanizare, agricultură și producția de hidrocentrale [2]. În consecință, restaurarea corpurilor de apă de suprafață degradate a devenit o problemă stringentă și, tot mai multe țări, inclusiv Elveția, au decis să impună ca o obligație restabilirea maselor de apă de suprafață degradate [3].

În Elveția, un test standardizat a fost aplicat în 24 din cele 26 de cantoane elvețiene între 1997 și 2008 pentru a identifica necesitatea restaurării râurilor în Elveția. Rezultatele au arătat că 14000 km sau 22% din râurile și cursurile de apă elvețiene au fost într-o stare ecomorfologică proastă, incluzând 3000 mii de râuri și râuri acoperite artificial [2]. Pe baza acestor constatări, s-a

hotărât reabilitarea a 4000 km de râuri și cursuri degradate în cursul următorilor 80 de ani. Pentru a optimiza aceste eforturi de restaurare, s-au elaborat mai multe teste standardizate și ghiduri de evaluare [4] pentru a identifica zonele cu cel mai mare potențial de restaurare și pentru a oferi un cod de practică cu evaluări de succes după finalizarea măsurilor de restaurare. În plus, mai multe proiecte de cercetare, au vizat investigarea efectelor restaurării râurilor, de ex. variabilitatea morfologică a unui râu, calitatea apei sau biodiversitatea din zona restaurată [5]. Aceste investigații totuși au lăsat fără răspuns întrebarea cu privire la efectul pe care aceste modificări morfologice l-au avut asupra conectivității verticale a unui râu, adică asupra gradului de interacțiune a apelor subterane și a apelor de suprafață.

2. Oportunitatea și importanța temei de cercetare

În contextul gestionării durabile a apei, multe studii hidrologice au fost publicate în întreaga lume, ceea ce evidențiază rolul ecologic al apei din râuri. În plus, au existat mai multe cercetări bazate pe evaluarea calității apei [6-12]. Această categorie de studii se referă la calitatea cursurilor de apă care utilizează, în general, numeroase modele statistice și matematice.

Calitatea apei din râuri are o importanță considerabilă pentru că aceste resurse de apă sunt în general utilizate pentru mai multe aspecte, cum ar fi: consumul de apă și apă reziduală, agricultura (irigarea), centralele hidroelectrice, transportul și infrastructura, turismul, și alte metode umane sau economice de a folosi apa [12].

Pentru un râu dat calitatea apei este rezultatul mai multor parametri interdependenți cu variații locale și temporale care sunt influențate de debitul de apă pe parcursul anului [10].

Directiva-cadru a apei a Uniunii Europene [3] a fost introdusă în 2003 pentru a stabili standardele de conformitate pentru toate corpurile de apă, previne deteriorarea și asigură că toate punctele de interes vor atinge un statut „bun” până în 2015. Acest document este de o deosebită importanță și are mai multe implicații asupra modului în care sunt definite și implementate rețelele de monitorizare.

O clasificare care este bazată de o gamă largă de variabile este necesară pentru toate râurile, lacurile, corpurile de tranziție, de coastă și de apă subterană.

Pentru apele de suprafață, clasificarea este determinată de starea lor chimică sau ecologică. Starea chimică descrie dacă concentrația unui poluant depășește sau nu standardele stabilite pentru acesta la nivelul Comunității Europene (CE), în timp ce starea ecologică este în principal o măsură a efectelor cumulate ale activităților umane asupra ecosistemelor râurilor, lacurilor, estuarelor sau apelor de coastă.

Fiecare dintre cele cinci clase de stare ecologică (ridicat, bun, moderat, sărac și rău) definite în Directiva Cadru asupra apei reprezintă un nivel diferit de perturbare față de o stare de referință. În Scoția, Agenția Scoțiană pentru Protecția Mediului este agenția de reglementare responsabilă cu monitorizarea mediilor de apă și pentru raportarea clasificărilor la Uniunea Europeană. Monitorizarea nivelurilor de poluare a apei a fost un obiectiv principal al cercetării și legislației în ultimii ani și, în plus față de această directivă, au existat câteva alte componente ale legislației comunitare europene care au fost puse în aplicare pentru a evalua și stabili țintele pentru criteriile de calitate a apei. De exemplu, în 1991 a fost introdusă Directiva privind nitrații [13], cu scopul de a identifica atât mediile de apă poluate și de a reduce nivelul de poluare cu nitrați din surse agricole, iar în 2006 a fost introdusă o Directivă revizuită a Comunității Europene privind apa pentru scăldat [14] care a stabilit standarde de conformitate privind limitele sigure pentru încărcarea microbiologică. Atât Directiva privind nitrații, cât și Directiva privind apa pentru scăldat stabilesc limite specifice pentru anumiți poluanți care nu trebuie depășiți și necesită efectuarea unei monitorizări periodice. Introducerea directivei, care este o directivă generală care reunește o altă legislație, impune ca agențiile de reglementare de la nivelul fiecărei țări europene, să aibă la dispoziție rețele de monitorizare extinse pentru a avea date suficiente pe care se bazează clasificarea calității apelor. Cu toate acestea, în același timp în care cererea de date de monitorizare și rapoarte privind calitatea apei crește, există constrângeri privind resursele financiare, de aceea este mai important ca cei responsabili de proiectarea și implementarea reglementărilor să știe unde și cât de des trebuie să se colecteze probe de apă.

Mai mult decât atât, monitorizarea nu este importantă doar datorită obligativității cerințelor legislative de evaluare a calității mediului, ci este vitală. Orice modificări detectate pot

furniza ulterior dovezi că măsurile de îmbunătățire existente deja funcționează sau, în schimb, pot indica faptul că planurile de acțiune sunt necesare pentru a face față domeniilor de interes.

Cel mai recent raport interguvernamental privind schimbările climatice privind apa [15] a evidențiat importanța monitorizării datelor și identificarea unor îmbunătățiri în colectarea datelor, precum și utilizarea datelor disponibile, ca zonă pentru dezvoltarea viitoare. Raportul precizează că „gestionarea resurselor de apă are un impact clar asupra multor alte domenii de politică, de exemplu, energie, sănătate, alimente, securitate, conservarea resurselor naturale”, afirmând, de asemenea, că „sunt necesare date de observație mai bune și acces la date pentru a îmbunătăți înțelegerea schimbărilor în curs” [15].

Maher și colaboratorii [16] oferă o discuție cuprinzătoare a cerințelor programelor de monitorizare a mediului. Autorii afirmă că monitorizarea apei deși este bogată în date, totuși informația este deficitară. Selecția spațială a siturilor de eșantionare și cantitatea de date necesare sunt identificate ca aspecte cheie care trebuie abordate la proiectarea unor programe de eșantionare eficiente al căror scop este evaluarea stării mediului. Mai recent, Field și colaboratorii [17] afirmă că mai multe resurse decât până acum sunt canalizate spre documentarea schimbărilor de mediu, dar cu toate acestea, eforturile actuale de monitorizare se încadrează cu mult peste ceea ce este necesar. Autorii sugerează că, dacă monitorizarea bazată pe politici, cum ar fi cea impusă de Directiva privind apa, sunt concepute și implementate în mod necorespunzător, consecințele ar putea fi mai grave decât să nu se monitorizeze deloc.

Având în vedere cele prezentate mai sus obiectivele prezentei teze de doctorat se înscriu în cerințele actuale privind calitatea apei. Rezultatele experimentelor efectuate în timpul stagiului doctoral sunt prezentate pe larg în capitolele 5 și 6.

3. Scopul cercetării

Prezenta lucrare de doctorat are în atenție evaluarea calității apelor din Bazinul Hidrografic Siret, urmărind indicii de calitate globală pentru o perioadă de 5 ani, propunându-se soluții privind evitarea unor poluări accidentale ale râurilor din acest bazin.

Totodată, lucrarea propune o metodă de îndepărtare a unui insecticid, cipermetrinul, care este un piretroid de sinteză utilizat eficient în agricultură, sănătate publică și veterinară împotriva unei game largi de dăunători.

4. Obiectivele cercetării

În concluzie, prezenta lucrare are ca **obiective principale** monitorizarea evoluției indicatorilor fizico-chimici și a produșilor organici persistenți din apele de suprafață și identificarea unor metode de îndepărtare a unui pesticid (cipermetrinul) din apele de suprafață;

Totodată trebuie menționate **obiectivele secundare** care constau în identificarea corelațiilor dintre parametrii monitorizați, calcularea indicilor de poluare globală pentru evaluarea calității apelor de suprafață, caracterizarea termodinamicii procesului de biosorbție și modelarea cineticii procesului de biosorbție.

5. Planul tezei de doctorat

Prezenta teză are un număr de 183 de pagini, conține 7 capitole și are un număr de 64 figuri și 21 tabele.

Scurtă prezentare a fiecărui capitol din teza de doctorat.

Capitolul 1. Capitolul 1 cuprinde: contextul tezei, oportunitatea și importanța temei de cercetare, scopul cercetării, obiectivele cercetării principale și secundare. În acest capitol se află descris pe scurt și planul tezei de doctorat.

Capitolul 2. Acest capitol este dedicat stadiului actual al cunoașterii în domeniu. Au fost centralizate studii cu privire la evaluarea calității apelor de suprafață, s-au căutat studii cu privire la prezența pesticidelor în apă precum și impactul acestora asupra mediului. S-a studiat cipermetrinul și au fost centralizate studii cu privire la metodele de îndepărtare a poluanților organici persistenți din ape (adsorbție și bioremediere).

Capitolul 3. Cuprinde o prezentare generală a spațiului hidrografic Siret evidențiind hidrografia, relieful, geologia și resursele de apă din acest bazin.

Capitolul 4. Capitolul este dedicat metodologiei de lucru în vederea analizei apei din Bazinul hidrografic Siret și metodologia de lucru pentru îndepărtarea cipermetrinului din ape cu alge marine.

Capitolul 5. Acest capitol cuprinde rezultate și discuții privind evaluarea calității apelor de suprafață prin calcularea indicilor de poluare globală, analiza datelor experimentale a 11 secțiuni pe o perioadă de 5 ani, prin realizarea unor grafice și interpretarea rezultatelor obținute. Capitolul mai cuprinde și interpretarea rezultatelor obținute în urma experimentelor de cinetică și echilibru a adsorbției cipermetrinului cu ajutorul a trei alge marine *Saccorhiza*, *Fucus spiralis* și *Ascophyllum*. În cazul algei *Fucus* a fost realizată o analiză a rezultatelor cu ajutorul modelelor Langmuir, Freundlich și Temkin.

Capitolul 6. În acest capitol sunt prezentate concluziile privind îndeplinirea obiectivelor principale și secundare precum și concluzii privind direcțiile ulterioare de dezvoltare a cercetării.

Capitolul 7. Bibliografie.

BAZINUL HIDROGRAFIC SIRET

1. Bazinul Siret. Hidrografie

Bazinul hidrografic al râului Siret este situat în est-nord-estul țării noastre [18].

Așa cum s-a precizat anterior, Bazinul Hidrografic Siret ocupă 18% din suprafața României.

În Bazinul Hidrografic Siret există o rețea de cursuri de apă codificate în țară [18].

Bazinul Siret are un număr de **734 cursuri de apă** cu lungimea de 10280 km [18].

În bazinul Siret se colectează apele de pe versantul estic al Carpaților Orientali, apele din râurile Suceava, Moldova, Bistrița, Trotuș, Putna, Râmnicu Sărat și râul Buzău, pe partea stângă are un singur afluent mai important, râul Bârlad, al cărui bazin hidrografic se află în administrarea Direcției Apelor Prut [18].

Râul Siret izvorește de la izvorul de sub Obcina Lungul și se varsă în Dunăre [18].

2. Relief

Bazinul Siret se încadrează între meridianele: 24°50' E și 28°00' E și paralele de: 45°05' N și 48°15' N [18].

Relieful spațiului hidrografic Siret (figura 3) crește în altitudine, de la est la vest, și cuprinde:

- **Subcarpații Moldovei și de curbură** sunt formați din roci cutate care formează un lanț de munți (Pleșul, Mărgineni, Pietricica Bacău) ce înconjoară mai multe depresiuni (Neamțului, Cracău-Bistrița, Tazlău, Cașin);

- **Podișul Central Moldovenesc**, se găsește în toată regiunea până spre Prut și conține monoclinale formațiuni geologice care au un aspect de asimetrie a culmilor;
- **Câmpia Siretului inferior** este a treia formă de relief ce mărginește bazinul Siret [18].

3. Utilizarea terenului

Condițiile fizico-geografice existente influențează felul în care se poate utiliza terenul din bazinul Siret, dar un rol important îl joacă și activități dezvoltate din punct de vedere al economiei pe această suprafață [18].

Pădurile și arbuștii ocupă cea mai mare suprafață (58,29 %) se găsesc pe suprafețe întinse, acolo unde relieful este mai înalt [18].

Zonele agricole eterogene și culturile perene (12,17 %) se află pe suprafața totală a bazinului.

Bazinul are suprafețele din terenul arabil în regiunea de podiș ocupând 22,7 % din suprafață. Luciul de apă are 0,59 % din suprafața bazinului astfel 0,08 % din suprafață este ocupat de suprafețe umede [18].

4. Geologie. Clima

Bazinul Siret este acoperit în cea mai mare parte din roci de tip silicios. Acest bazin mai conține și roci calcaroase în partea de nord-sud pe arii mici.

Pe suprafețe mici se pot găsi și materiale organice (turbării) [18].

Prin așezarea sa, spațiul hidrografic Siret, are o climă temperată de tip continental.

În partea sudică climatul este ca de stepă, iar în partea de vest predomină climatul de munte.

Temperaturile medii multianuale scad pe măsura creșterii altitudinii de la nord la sud.

Clima din zonele aflate pe diferite nivele de altitudine este diferită.

5. Resurse de apă

Resursele de apă de suprafață din bazinul Siret ocupă 17% din volumul total al resurselor de apă din țara noastră. Aceste resurse sunt formate în mod special de râul Siret împreună cu afluenții săi, iar lacurile și bălțile naturale influențează puțin volumul resurselor de apă [18].

Râul Siret este unul dintre cele mai importante cursuri de apă de pe teritoriul României.

În spațiul hidrografic Siret există 30 de acumulări cu folosință complexă cu un volum util de 1847,63 milioane m^3 . În cadrul resurselor de apă de suprafață din acest spațiu hidrografic se află și **2 lacuri naturale**, unul cu apă dulce și unul cu apă sărată, apa acestora nefiind utilizată pentru satisfacerea nevoilor consumatoare de apă [18].

Deoarece are mulți afluenți, aceștia influențează în mod deosebit debitului mediu multianual pe toată lungimea sa (Suceava $\approx 9\%$, Moldova $\approx 17,6\%$, Bistrița $\approx 35\%$, Trotuș $\approx 18\%$) [18].

Râul Siret, are la intrarea în țară în secțiunea Siret un debit cu valoare medie de 13,0 m^3/s . Spre aval, mai ales după principalele confluente, debitele cresc. La Lespezi (aval de confluența cu Suceava) este de 36,5 m^3/s , la Drăgești (în aval de confluența cu Moldova) de 75,1 m^3/s , la Răcățoiu (în aval de confluența cu Bistrița) 140 m^3/s , la Lungoci (în aval de confluența cu Trotușul și Putna) – 210 m^3/s [18].

Râul Moldova, se caracterizează prin creșterea aluviunilor de-a lungul său, și are debite medii anuale (valori multianuale) sunt: 3,75 m^3/s la Fundu Moldovei, 7,56 m^3/s la Prisaca Dornei, 18,1 m^3/s la Gura Humorului, 35,5 m^3/s la Tupilați și la Roman [18].

Râul Bistrița, ocupă cel mai important loc printre afluenții carpațici ai Siretului. Bazinul său hidrografic trece prin zonele cele mai înalte aflate în Carpații Orientali, ajungând să aibă un debit de vărsare în Siret, de 62,5 m^3/s [18].

Râul Trotuș are mediile debitelor multianuale cuprinse între 0,773 m^3/s la Lunca de Sus și de 35,2 m^3/s la Vrânceni [18].

REZULTATE ȘI DISCUȚII

1. Rezultate privind evaluarea calității apelor de suprafață din Bazinul Hidrografic Siret

S-au monitorizat probe de apă recoltate și analizate de către personalul Laboratorului de Calitatea Apei din cadrul Administrației Bazinale de Apă Siret. S-a monitorizat calitatea apei pe 11 secțiuni din bazinul hidrografic Siret, între anii 2010-2014. Monitorizarea fiecărei secțiuni s-a realizat prin centralizarea datelor obținute în urma analizelor efectuate în laborator.

1.1. Evaluarea calității apelor de suprafață din Bazinul Hidrografic Siret prin calcularea indicilor de poluare globală

Directiva-cadru pentru apă impune o monitorizare continuă a resurselor de apă cu identificarea factorilor antropici care au un potențial impact asupra calității corpurilor de apă.

Pentru a evalua calitatea apei prelevate în diferite puncte de prelevare din bazinul hidrografic Siret, pentru perioada 2010-2014, indicii generali de poluare au fost calculați conform metodologiei prezentate mai sus. Pentru fiecare eșantion poate fi evaluată starea de poluare.

Pe baza indicilor generali de poluare obținuți în urma prelucrării rezultatelor analizelor indicatorilor fizico-chimici: pH, oxigenul dizolvat (O_2D), consumul biochimic de oxigen (BOD_5), consumul chimic de oxigen (COD), azotul amoniacal (N- NH_4), azotul din nitriți (N- NO_2), azotul din nitrați (N- NO_3) și fosforul total (P) și a metalelor: fier, mangan, cadmiu, mercur, nichel, plumb, cupru, zinc și crom, s-au pregătit grafice pentru fiecare punct de eșantionare considerat în studiul de față.

În toate locurile de eșantionare considerate în perioada monitorizată există situații în care valorile indicelui general de poluare sunt situate între 2 și 3, ceea ce înseamnă că activitățile

antropice produc disconfort pentru formele de viață acvatică. Numărul de valori ale I_{GP}^* care sunt mai mari decât 2 pentru fiecare dintre punctele de eșantionare, au fost centralizate în tabele.

Pe baza rezultatelor se poate observa că indicii generali de poluare calculați pentru punctul de eșantionare Șendreni, indică faptul că în această parte a bazinului hidrografic Siret impactul activităților umane este cel mai mare dintre toate punctele de eșantionare studiate din această regiune.

Având în vedere intrarea în vigoare a prevederilor reglementărilor naționale și europene, se poate observa că acestea au contribuit pozitiv la reducerea numărului de situații în care există un disconfort sau o perturbare a formelor de viață acvatică. În consecință, în 2014 sunt înregistrate doar câteva cazuri izolate, cu un impact mai mare de poluare asupra apei râului, care pot fi observate în cazul Ostra și Șendreni.

Pentru punctele de eșantionare evaluate pe râurile din bazinul hidrografic Siret, se poate concluziona că în regiunile Șendreni și Suha este necesar să se adopte măsuri adecvate pentru a reduce impactul activităților agricole, industriale, casnice și rezidențiale.

Prezentul studiu se bazează pe o metodă dezvoltată anterior pentru calcularea unui indice poluant global care poate fi utilizat pentru evaluarea calității apei din râurile hidrografice ale Siretului. În acest scop, parametrii fizico-chimici pentru probele de apă din unsprezece locații diferite din Bazinul Siret au fost colectați lunar pe parcursul a cinci ani.

Rezultatele arată că situațiile în care poluarea creează efecte de disconfort asupra apei din râu sunt sub 20% (18%), în timp ce situațiile în care se observă primejdie pentru unele forme de viață sunt în jur de 2% (pe baza a 474 zile de colectare).

Cu toate acestea, cea mai rea calitate a apei este înregistrată în Ostra și Șendreni, iar indicii de poluare arată că situațiile nu s-au schimbat nici în 2014, după implementarea prevederilor reglementărilor naționale și europene. Prin urmare, în special pentru aceste două regiuni, un plan durabil de gestionare a apei trebuie aplicat cu rigurozitate.

Pe baza indicilor generali de poluare obținuți în urma prelurării rezultatelor analizelor indicatorilor fizico-chimici: pH, oxigenul dizolvat (O_2D), consumul biochimic de oxigen (BOD_5), consumul chimic de oxigen (COD), azotul amoniacal ($N-NH_4$), azotul din nitriți ($N-$

NO₂), azotul din nitrați (N-NO₃) și fosforul total (P); a metalelor: fier, mangan, cadmiu, mercur, nichel, plumb, cupru, zinc și crom, dar și a micropoluantilor organici (pesticide organoclorurate, insecticide-fungicide cu azot și fosfor, hidrocarburi aromatice mononucleare, solvenți organoclorurați și hidrocarburi aromatice polinucleare), s-au pregătit grafice pentru fiecare punct de eșantionare considerat în studiul de față.

Pe baza rezultatelor obținute, ținând cont de toți indicatorii analizați se observă că valorile indicilor de poluare globală sunt mai mici decât valorile obținute și centralizate ținând cont de indicatorii fizico-chimici și metale.

Rezultatele obținute în urma analizelor poluanților organici, se încadrează în limitele normativelor în vigoare și de aceea rezultatele indicilor de poluare globală nu sunt relevante pentru a evalua calitatea apelor analizate.

Indicele de poluare globală are valori relevante pentru evaluarea calității apelor de suprafață, dacă se consideră parametrii care variază (indicatori fizico-chimici și metale grele).

Folosirea în calcul și a indicatorilor micropoluanti organici ar duce la o evaluare greșită a calității apelor de suprafață deoarece ar crește numărul de indicatori cu indicatori ale căror rezultate se încadrează în limite și implicit duce la scăderea valorilor indicilor de poluare globală.

Pentru perioada 2010-2014 numărul de prelevări a fost mai mic, dar în conformitate cu planul de management [18], din acea perioadă, care prevedea punctele și frecvența de prelevare.

2. Metode de îndepărtare a cipermetrinului din apă cu ajutorul algelor marine

Cipermetrinul este foarte toxic pentru pisici care nu tolerează dozele terapeutice pentru câini [19]. Ca o consecință, cipermetrinul rămâne mult mai mult în organele pisicilor decât în ale câinilor sau altor mamifere și poate fi fatal în doze mari.

La șobolanii masculi s-a demonstrat că cipermetrinul prezintă un efect toxic asupra sistemului reproducător. După 15 zile de dozare continuă, atât nivelele receptorilor androgeni, cât și nivelele serice de testosteron s-au redus semnificativ. Aceste date au sugerat că cipermetrinul poate induce tulburări ale structurii tubulilor seminiferoși și spermatogenezei la șobolanii masculi la doze mari [20].

Expunerea pe termen lung la cipermetrin în timpul maturității provoacă neurodegenerare dopaminergică la șobolani, iar expunerea postnatală sporește susceptibilitatea animalelor la neurodegenerarea dopaminergică, dacă este reprovizionată în timpul maturității [21].

Dacă sunt expuși la cipermetrin în timpul sarcinii, șobolanii dau naștere la descendenți cu întârzieri de dezvoltare. La șobolanii masculi expuși la cipermetrin, proporția spermatozozilor anormali crește. Expunerea șoarecilor la cipermetrin cauzează leziuni genetice, observându-se o creștere a anomaliilor cromozomiale în măduva osoasă [22, 23]. Cipermetrinul este clasificat ca un posibil agent cancerigen uman, deoarece provoacă o creștere a frecvenței tumorilor pulmonare la șoarecii de sex feminin. Cipermetrinul a fost legat de o creștere a micronucleilor măduvei osoase atât la șoareci, cât și la oameni [22].

Un studiu a arătat că cipermetrinul inhibă „comunicarea intercelulară a joncțiunii gap”, care joacă un rol important în creșterea celulelor și este inhibată de agenții cancerigeni [24, 25]. Studiile au arătat că reziduurile din cipermetrin pot dura 84 de zile în aer, pe pereți, pe podea și pe mobilier [25].

Cipermetrinul este un insecticid cu spectru larg, ceea ce înseamnă că ucide și insectele benefice, precum și insectele vizate [26]. Peștii sunt în mod special susceptibili la cipermetrin, [27] dar, atunci când este utilizat conform instrucțiunilor, aplicarea în jurul locurilor rezidențiale prezintă un risc redus pentru viața acvatică [28]. Rezistența la cipermetrin s-a dezvoltat repede la insectele expuse frecvent și poate fi inefficientă [29].

Algele marine

Algele brune (clasa *Phaeophyceae*), clasa a aproximativ 1500 de specii de alge din diviziunea *Chromophyta*, sunt întâlnite în mod obișnuit în apele reci de-a lungul coastelor continentale. Culoarea speciilor variază de la maro închis la verde de măslină, în funcție de proporția de pigment maro (fucoxantină) față de pigmentul verde (clorofilă). Algele brune variază în formă și mărime de la epifitele mici filamentoase (*Ectocarpus*) până la creierul gigant complex, care variază între 1 și 100 de metri (*Laminaria*, *Macrocystis*, *Nerocystis*). Alte alge brune pot fi găsite atașate la coastele stâncoase din zonele temperate (*Fucus spiralis*, *Ascophyllum*) sau plutesc liber (*Sargassum*). Specii de apă dulce sunt rare. Algele brune se înmulțesc prin reproducerea sexuală; atât *Zoospores* și *Gametes motil* au două flageluri inegale. Unele specii de alge au vezicule umplute cu gaze (pneumatociste), care păstrează părți fotosintetice ale thallusului algelor care plutesc pe sau lângă suprafața apei [30].

Algele realizează procesul de fotosinteză cu ajutorul pigmentului care este frecvent clorofila sau ficocianina. Deși cele mai multe alge sunt acvaticice, totuși acestea pot fi întâlnite și pe uscat: pe sol, pe copaci și pietre, etc.. Celula algelor este protejată de un perete celulozico-pectinic. Algele brune (*Phaeophyceae*) sunt numeroase (circa 1500 de specii), și se caracterizează de prezența fucoxantinei și a clorofilei pigmenti de tip a și c. Acest tip de alge au un tal mare de până la 60 m. Peretele celular este format din acid alginic și sulfați fucani, iar amidonul ca substanță de rezervă este absent.

Pentru efectuarea experimentelor se folosesc alge brune: *Saccorhiza*, *Ascophyllum* și *Fucus spiralis*.

Algele spălate și uscate se cern timp de 20 minute la viteza 50 rpm pe un aparat care conține site de diferite dimensiuni: 1mm, 710 μm și 500 μm.

Algele se separă pe dimensiuni:

>1 mm

1mm – 710 μm

710 μm- 500 μm

< 500μm

În experimente se folosesc alge cu granulația 710 μm- 500 μm.

S-a încercat centrifugarea soluției de cipermetrin cu alge în fiole de plastic, în fiole de sticlă, s-a încercat filtrarea în vid, filtrarea gravitațională pe hârtie specială.

A fost necesară sitarea algelor.

S-a folosit aparatul RETSCH AS 200 Basic un agitator cu site de diferite dimensiuni: >1 mm, 1mm-710 μ m, 710 μ m-500 μ m și <500 μ m. Se montează sitele, se pune capacul, se înșurubează șuruburile laterale și se lasă să funcționeze 20 minute la o amplitudine (rotație) 50 rpm.

Se repetă operația de mai multe ori până se strânge o cantitate suficientă de alge necesară experimentelor.

Se efectuează această operație pentru două tipuri de alge: *Saccorhiza* și *Fucus spiralis*.

Analiza datelor experimentale

Se utilizează *cinetica adsorbției* pentru a determina timpul necesar stabilirii echilibrului dintre cipermetrin și alge. Concentrația de cipermetrin rămasă în soluția apoasă se determină cu ajutorul gaz cromatografiei. Interpolările datelor experimentale la modelele de pseudoordin unu [5] și pseudoordin doi [5] se fac cu ajutorul programului ORIGIN.

În cazul *echilibrului adsorbției* concentrația de cipermetrin inițială și concentrația de cipermetrin rămasă în soluția apoasă se determină cu ajutorul gaz cromatografiei. Ajustările datelor experimentale la modelele Langmuir [31] și Freundlich [32] se fac cu ajutorul programului ORIGIN.

Datele experimentale se analizează cu ajutorul unui software statistic.

Pentru efectuarea experimentelor se folosesc cele trei tipuri de alge.

Metode folosite: *cinetica adsorbției* și *echilibrul adsorbției*.

Metoda de prelucrare probe: *microextracție lichid-lichid* (solvent hexan).

Analiza probelor se realizează cu gaz cromatograf cu detector ECD (captură de electroni).

Răspunsul aparatului (ariile picurilor obținute) precum și concentrațiile folosite se regăsesc în tabele.

Probele obținute în urma experimentelor sunt analizate cu GC-ECD, iar rezultatele sunt citite pe curba de etalonare.

Detectorul este specific în funcție de compoziții ce urmează a fi detectați.

Detectorul măsoară semnalul dat de separarea cromatografică, iar computerul afișează acest semnal sub forma unei *cromatograme*.

Detectorul dă un semnal sub forma unui pic cromatografic, fenomen numit detecție.

În cazul cipermetrinului se folosește un *detector cu captură de electroni* (ECD). Este un detector specific compușilor ce conțin elemente electronegative, în special halogeni. Principiul de bază este măsurarea conductivității electrice a unei zone dintre doi electrozi, asigurată de o populație de electroni produsă de o sursă de ^{63}Ni . În momentul în care în zona de detecție ajung molecule ce conțin elemente electronegative (ex. halogeni), electronii sunt captați de acestea. Conductivitatea electrică a zonei scade, cu creșterea numărului de molecule captatoare [33].

2.1. Metode de cinetica adsorbției cipermetrinului pe alge marine: *Saccorhiza*, *Ascophyllum* și *Fucus spiralis*

S-a folosit o cantitate de 0,4 g alge pentru 300 ml soluție apoasă. Soluția de cipermetrin folosită a avut concentrația inițială de 200 $\mu\text{g/L}$. S-au eșantionat soluții apoase la intervale de timp cuprinse între 0 și 100 minute. S-a efectuat microextracția lichid-lichid a eșantioanelor cu hexan, iar extractele obținute au fost analizate la gaz cromatograf. Experimentele de cinetică s-au efectuat pentru fiecare tip algă marină: *Saccorhiza*, *Fucus spiralis* și *Ascophyllum*. S-a determinat capacitatea de adsorbție (q) a fiecărei alge în timp.

Pentru a studia cinetica de adsorbție a cipermetrinului pe alga *Fucus*, datele experimentale au fost testate cu modelul de pseudo-ordine unu și doi.

Așa cum rezultă din datele obținute, ambele modele descriu cinetica adsorbției cipermetrinului pe alga uscată *Fucus spiralis*.

Datele cinetice de biosorbție au fost bine descrise atât de modelul pseudo-ordin unu, cât și de pseudo-ordin doi.

Interpretarea rezultatelor în urma experimentelor de cinetica adsorbției:

- Se utilizează cinetica adsorbției pentru a determina timpul necesar stabilirii echilibrului dintre cipermetrin și algă.
- Concentrația de cipermetrin rămasă în soluția apoasă după adsorbție se determină cu ajutorul gaz cromatografului cu detector cu captură de electroni (ECD).
- Se observă că alga marină *Saccorhiza* este un bun adsorbant pentru cipermetrin.
- Alga marină *Ascophyllum* nu are capacitate de adsorbție a cipermetrinului.
- Se observă ca alga marina *Fucus spiralis* are o capacitate de adsorbție foarte rapidă a cipermetrinului.

2.2. Metode de echilibrul adsorbției cipermetrinului pe alge marine *Saccorhiza* și *Fucus spiralis*

S-a folosit o cantitate de 0,04 g alge pentru fiecare 25 ml soluție apoasă de diferite concentrații. Soluțiile de cipermetrin au avut concentrații inițiale între 100 - 5000 $\mu\text{g/L}$ în cazul folosirii algei *Saccorhiza* și concentrații inițiale între 100 - 3500 $\mu\text{g/L}$ în cazul folosirii algei *Fucus spiralis*.

A fost realizată eșantionarea după 120 minute a fiecărei soluții apoase de diferite concentrații de cipermetrin supuse adsorbției.

Au fost eșantionate deasemenea și fiecare soluție apoasă inițială de cipermetrin cu concentrații diferite. A fost realizată operația de microextracție lichid-lichid pentru fiecare eșantion. Extractele obținute în urma microextracției au fost analizate la gaz cromatograf.

Experimentele de echilibru s-au efectuat pentru fiecare tip algă marină: *Saccorhiza*, *Fucus spiralis*.

S-a determinat capacitatea de adsorbție a fiecărei alge în funcție de concentrația la echilibru.

Analiza cipermetrinului în gaz cromatograf a fost realizată sub gradientul de temperatură descris, iar timpul de eluție al acestuia a fost de $23,6 \pm 0,2$ min. Curba externă de calibrare obținută pentru cipermetrin a fost obținută pentru zece concentrații diferite și este descrisă de o dependență liniară cu ecuația, $S = 6243,3C + 156288$ (unde S este suprafața, C este concentrația și $R^2 = 0,9977$).

Rezultatele obținute din experimentele de adsorbție a cipermetrinului de către algă au fost utilizate pentru trasarea curbelor folosind trei modele de izoterme.

Prima izotermă de adsorbție considerată a fost cea propusă de Langmuir [34]. Acest model are în vedere formarea unei monostraturi a adsorbitului pe suprafața adsorbantului. Prin urmare, acest model presupune că adsorbția este oprită după formarea monostratului.

O altă caracteristică a izotermei Langmuir este faptul că poate fi definit un parametru de echilibru, R_L care este fără dimensiuni.

Dacă $R_L > 1$, atunci adsorbția nu este posibilă, dacă $R_L = 1$ atunci adsorbția este liniară, dacă $0 < R_L < 1$, adsorbția este favorabilă, în timp ce pentru $R_L = 0$ procesul de adsorbție este ireversibil [35].

Pe baza datelor calculate, valoarea R_L este cuprinsă între 0 și 1, ceea ce indică faptul că adsorbția cipermetrinului pe alga este favorabilă și monostratul are o valoare maximă de $588,24 \mu\text{g/g}$.

Pentru al doilea model, a fost considerată izoterma de adsorbție Freundlich.

Dacă n (intensitatea de adsorbție) are o valoare între 1 și 10, atunci adsorbția cipermetrinului pe algă este favorabilă.

În urma calculelor s-a constatat că n are o valoare de 1,53, ceea ce indică o adsorbție favorabilă a cipermetrinului pe alga folosită.

Al treilea model considerat în acest studiu se bazează pe izoterma de adsorbție Temkin care are în vedere interacțiunile adsorbant - adsorbit [36].

Valorile obținute ale parametrilor pentru adsorbția cipermetrinului pe o algă prin utilizarea izotermelor Langmuir și Freundlich sunt similare cu rezultatele publicate anterior când s-a folosit plută și cărbune activat [37], dar cantitatea maximă de cipermetrin adsorbită pe *Fucus Spiralis*

(588,24 $\mu\text{g/g}$) este mai mare decât cea adsorbit pe plută (303 $\mu\text{g/g}$) sau pe cărbune activ (186 $\mu\text{g/g}$).

Interpretarea rezultatelor în urma experimentelor de adsorbției la echilibru:

- Concentrația inițială de cipermetrin din soluția apoasă se determină cu ajutorul gaz cromatografului cu detector specific cu captură de electroni (ECD).
- Concentrația de cipermetrin rămasă în soluția apoasă după adsorbție se determină cu ajutorul gaz cromatografului cu detector specific cu captură de electroni (ECD).
- Rezultatele prezentate în acest studiu arată potențialul de adsorbție al algelor marine brune, *Saccorhiza* și *Fucus spiralis*, pentru îndepărtarea cipermetrinului din apă.
- Aceste rezultate ar putea contribui la identificarea altor alge marine care pot fi utilizate pentru îndepărtarea cipermetrinului sau a altor pesticide din apele contaminate.

CONCLUZII ȘI PERSPECTIVE DE LUCRU

1. Concluzii privind îndeplinirea obiectivelor

1.1. Îndeplinirea obiectivelor principale

În ce privește monitorizarea evoluției indicatorilor fizico-chimici, a metalelor grele și a produșilor organici persistenți din apele de suprafață, prezentul studiu s-a bazat pe o metodă dezvoltată anterior pentru calcularea unui indice poluant global care poate fi utilizat pentru evaluarea calității apei din râurile hidrografice ale Siretului.

În acest scop, parametrii fizico-chimici pentru probele de apă din unsprezece locații diferite din Bazinul Siret au fost colectați lunar pe parcursul a cinci ani.

Rezultatele arată că situațiile în care poluarea creează efecte de disconfort asupra apei din râu sunt sub 20% (18%), în timp ce situațiile în care se observă primejdie pentru unele forme de viață sunt în jur de 2% (pe baza a 474 zile de colectare).

Cu toate acestea, cea mai rea calitate a apei este înregistrată în Ostra și Șendreni, iar indicii de poluare arată că situațiile nu s-au schimbat nici în 2014, după implementarea prevederilor reglementărilor naționale și europene. Prin urmare, în special pentru aceste două regiuni, un plan durabil de managementul apei trebuie aplicat cu rigurozitate.

Rezultatele obținute în urma analizelor poluanților organici, se încadrează în limitele normativelor în vigoare și de aceea rezultatele indicilor de poluare globală nu sunt relevante pentru a evalua calitatea apelor analizate.

Indicele de poluare globală are valori relevante pentru evaluarea calității apelor de suprafață, dacă se consideră parametrii care variază (indicatori fizico-chimici și metale grele).

Folosirea în calcul și a indicatorilor micropoluanților organici ar duce la o evaluare greșită a calității apelor de suprafață deoarece ar crește numărul de indicatori cu indicatori ale căror rezultate se încadrează în limite și implicit duce la scăderea valorilor indicilor de poluare globală.

În ceea ce privește identificarea unor metode de îndepărtare a unor pesticide (cipermetrinul) din apele de suprafață s-au utilizat alge în procese de bioadsorbție, pe baza experimentelor de laborator.

Se concluzionează că algele folosite, *Saccorhiza* și *Fucus spiralis*, sunt bune candidate pentru bioremedierea apelor poluate cu cipermetrin.

Rezultatele obținute din experimentele de adsorbție a cipermetrinului de către alga *Fucus spiralis* au fost utilizate pentru trasarea curbelor folosind trei modele de izoterme.

Modelul Langmuir are în vedere formarea unei monostraturi a adsorbitului pe suprafața adsorbantului. Prin urmare, acest model presupune că adsorbția este oprită după formarea unor monostraturi.

Pe baza datelor calculate reiese faptul că adsorbția cipermetrinului pe alga este favorabilă și monostratul are o valoare maximă de 588,24 $\mu\text{g/g}$.

Pentru al doilea model, a fost considerată izoterma de adsorbție Freundlich.

În cazul în care n (intensitatea de adsorbție) are o valoare între 1 și 10, atunci adsorbția cipermetrinului pe alga este favorabilă.

Rezultatele experimentale obținute dacă sunt echipate cu ecuația liniarizată a izotermei de adsorbție Freundlich sunt reprezentate pe o curbă.

S-a constatat că n are o valoare de 1,53, ceea ce indică o adsorbție favorabilă a cipermetrinului pe alga folosită.

Al treilea model considerat în acest studiu se bazează pe izoterma de adsorbție Temkin care are în vedere interacțiunile adsorbant-adsorbit. Valorile constantelor Temkin obținute sunt o indicație a unei adsorbții fizice.

Valorile obținute ale parametrilor pentru adsorbția cipermetrinului pe o algă prin utilizarea izotermelor Langmuir și Freundlich sunt similare cu rezultatele publicate anterior când s-a folosit plută și cărbune activ [85], dar cantitatea maximă de cipermetrin adsorbită pe *Fucus Spiralis* (588,24 $\mu\text{g/g}$) este mai mare decât cea adsorbită pe plută (303 $\mu\text{g/g}$) sau pe cărbune activ (186 $\mu\text{g/g}$).

Pentru a studia cinetica de adsorbție, datele experimentale au fost testate cu modelul de pseudo-ordine unu și doi.

Ambele modele descriu cinetica adsorbției cipermetrinei pe alga uscată *Fucus Spiralis*.

Rezultatele prezentate în acest studiu arată potențialul de adsorbție al algelor marine brune pentru îndepărtarea cipermetrinului din apă.

Datele cinetice de biosorbție au fost bine descrise atât de modelul pseudo-ordin unu, cât și de pseudo-ordin doi.

Aceste rezultate ar putea contribui la identificarea altor alge marine care pot fi utilizate pentru îndepărtarea cipermetrinului sau a altor pesticide din apele contaminate.

1.2. Îndeplinirea obiectivelor secundare

Pe baza analizelor efectuate și a interpretării datelor experimentale s-au putut stabili corelații între parametrii monitorizați, s-a efectuat calcularea indicilor de poluare globală pentru evaluarea calității apelor de suprafață, caracterizarea termodinamicii procesului de biosorbție și modelarea cineticii acestui proces.

2. Concluzii privind direcțiile ulterioare de dezvoltare a cercetării

Prezenta lucrare s-a axat pe studii asupra apelor de suprafață, care sunt permanent supuse unor schimbări datorate factorilor naturali sau antropogeni. De aceea, se impune o monitorizare permanentă a calității apelor de suprafață, dar și dezvoltarea unor analize statistice multiparametrice care să contribuie la o posibilă prognoză pe termen mediu și lung.

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

1. Unite, O. N. *Leaving No One Behind*; UNESCO: Human Rights Council, Geneva (Switzerland), **2019**;
2. Zeh Weissmann, H.; Könitzer, C.; Bertiller, A. Strukturen der Fließgewässer in der Schweiz: Zustand von Sohle, Ufer und Umland (Ökomorphologie); Ergebnisse der ökomorphologischen Kartierung. Stand: April 2009 [online]. Publikationen Wasser, Bundesamt für Umwelt, Bern. <https://www.bafu.admin.ch/bafu/de/home/themen/wasser/publikationen-studien/publikationen-wasser/strukturen-fluessgewaesser-schweiz.html>.
3. Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy (OJ L 327 22.12.2000 p. 1). In *Documents in European Community Environmental Law*, Council, E. P. a. o. t., Ed. Cambridge University Press: 2000; pp 879-969;
4. Woolsey, S.; Capelli, F.; Gonser, T. O. M.; Hoehn, E.; Hostmann, M.; Junker, B.; Paetzold, A.; Roulier, C.; Schweizer, S.; Tieg, S. D.; Tockner, K.; Weber, C.; Peter, A., A strategy to assess river restoration success. *Freshwater Biology* **2007**, **52** (4), 752-769;
5. Schirmer, M.; Luster, J.; Linde, N.; Perona, P.; Mitchell, E. A. D.; Barry, D. A.; Hollender, J.; Cirpka, O. A.; Schneider, P.; Vogt, T.; Radny, D.; Durisch-Kaiser, E., Morphological, hydrological, biogeochemical and ecological changes and challenges in river restoration – the Thur River case study. *Hydrology and Earth System Sciences* **2014**, **18** (6), 2449-2462;
6. Bordalo, A. A.; Teixeira, R.; Wiebe, W. J., A Water Quality Index applied to an international shared river basin: the case of the Douro River. *Environ Manage* **2006**, **38** (6), 910-20;
7. House, M. A., Water quality indices as indicators of ecosystem change. *Environ. Monit. Assess.* **1990**, **15** (3), 255-63;
8. House, M. A.; Ellis, J. B., The Development of Water Quality Indices for Operational Management. *Water Sci. Technol.* **1987**, **19** (9), 145-154;
9. Liou, S. M.; Lo, S. L.; Wang, S. H., A generalized water quality index for Taiwan. *Environ. Monit. Assess.* **2004**, **96** (1-3), 35-52;

10. Mandal, P.; Upadhyay, R.; Hasan, A., Seasonal and spatial variation of Yamuna River water quality in Delhi, India. *Environ. Monit. Assess.* **2010**, **170** (1-4), 661-70;
11. Park, S.; Kazama, F.; Lee, S., Assessment of Water Quality using Multivariate Statistical Techniques: A Case Study of the Nakdong River Basin, Korea. *Environmental Engineering Research* **2014**, **19** (3), 197-203;
12. Venkatramanan, S.; Chung, S. Y.; Lee, S. Y.; Park, N., Assessment of river water quality via environmentric multivariate statistical tools and water quality index: A case study of Nakdong River Basin, Korea. *Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences* **2014**, **9** (2), 125–132;
13. European Parliament, Council directive of 12 december 1991 concerning the protection of waters against pollution caused by nitrates from agricultural sources (91/676/EEC), Official Journal of the European Communities. In 1991;
14. European Parliament, Directive 2006/7/EC. of the European Parliament, concerning the management of bathing water quality and repealing directive 76/160/EEC, Official Journal of the European Communities In *64*, 2006; pp 37-51;
15. Bates, B.; Kundzewicz, Z.; Wu, S.; Palutikof, J., Climate change and water. Technical report, Intergovernmental Panel on Climate Change, Secretariat, Geneva. **2008**;
16. Maher, W. A.; Cullen, P. W.; Norris, R. H., Framework for designing sampling programs. *Environ. Monit. Assess.* **1994**, **30**, 139-162;
17. Field, S. A.; O'Connor, P.; Tyre, A. J.; Possingham, H. P., Making monitoring meaningful. *Environ. Monit. Assess.* **2007**, **32**, 485-491;
18. *Administratia Nationala Apele Române, Administratia Bazinala de Apa Siret, <http://www.rowater.ro/dasiret>, Planul de management al bazinului Siret; 2009;*
19. Linnett, P. J., Permethrin toxicosis in cats. *Aust Vet J* **2008**, **86** (1-2), 32-5;
20. Hu, J. X.; Li, Y. F.; Li, J.; Pan, C.; He, Z.; Dong, H. Y.; Xu, L. C., Toxic effects of cypermethrin on the male reproductive system: with emphasis on the androgen receptor. *J. Appl. Toxicol.* **2013**, **33** (7), 576-85;
21. Singh, A. K.; Tiwari, M. N.; Upadhyay, G.; Patel, D. K.; Singh, D.; Prakash, O.; Singh, M. P., Long term exposure to cypermethrin induces nigrostriatal dopaminergic

- neurodegeneration in adult rats: postnatal exposure enhances the susceptibility during adulthood. *Neurobiol Aging* **2012**, **33** (2), 404-15;
22. Amer, S. M.; Aboul-ela, E. I., Cytogenetic effects of pesticides. III. Induction of micronuclei in mouse bone marrow by the insecticides cypermethrin and rotenone. *Mutat Res* **1985**, **155** (3), 135-42;
23. Amer, S. M.; Ibrahim, A. A.-E. S.; El-Sherbeny, K. M., Induction of chromosomal aberrations and sister chromatid exchange in vivo and in vitro by the insecticide cypermethrin. *J. Appl. Toxicol.* **1993**, **13** (5), 341-345;
24. Tateno, C.; Ito, S.; Tanaka, M.; Yoshitake, A., Effects of pyrethroid insecticides on gap junctional intercellular communications in Balb/c3T3 cells by dye-transfer assay. *Cell Biol Toxicol* **1993**, **9** (3), 215-21;
25. Wright, C. G.; Leidy, R. B.; Dupree, H. E., Jr., Cypermethrin in the ambient air and on surfaces of rooms treated for cockroaches. *Bull Environ Contam Toxicol* **1993**, **51** (3), 356-60;
26. Pascual, J. A.; Peris, S. J., Effects of forest spraying with two application rates of cypermethrin on food supply and on breeding success of the blue tit (*Parus caeruleus*). *Environ. Toxicol. Chem.* **1992**, **11** (9), 1271-1280;
27. Stephenson, R. R., Aquatic toxicology of cypermethrin. I. Acute toxicity to some freshwater fish and invertebrates in laboratory tests. *Aquat. Toxicol.* **1982**, **2** (3), 175-185;
28. Burr, S. A., Cypermethrin. In *Encyclopedia of Toxicology*, Elsevier: 2014; pp 1120-1121;
29. Martinez-Carrillo, J. L.; Schouest, L. P.; Miller, T. A., Responses of Populations of the Tobacco Budworm (*Lepidoptera: Noctuidae*) from Northwest Mexico to Pyrethroids. *Journal of Economic Entomology* **1991**, **84** (2), 363-366;
30. <https://www.britannica.com/science/brown-algae>;
31. Langmuir, I., The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.* **1918**, **40**, 1361-1403;
32. Freundlich, H., Über die adsorption in Lösungen. *Z. Phys. Chem.* **1906**, **57**, 385-470;
33. David, V.; A., M., *Metode de separare și analiză cromatografică*,. Editura Universității București: București, **2007**;
34. Langmuir, I., The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. *J. Am. Chem. Soc.* **1918**, **40** (9), 1361-1403;

35. Dada, A. O.; Olalekan, A.; Olatunya, A.; Dada, O., Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn^{2+} Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk. *J. Appl. Chem.* **2012**, **3**, 38-45;
36. Temkin, M. I.; Pyzhev, V., Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst. *Acta Phys. Chim. USSR* **1940**, **12** 327–356;
37. Domingues, V. F.; Priolo, G.; Alves, A. C.; Cabral, M. F.; Delerue-Matos, C., Adsorption behavior of alpha -cypermethrin on cork and activated carbon. *J Environ Sci Health B* **2007**, **42** (6), 649-54;