

ROMANIA
MINISTERUL EDUCATIEI NATIONALE
UNIVERSITATEA „VASILE ALECSANDRI” DIN BACAU



EVALUATED BY
IEP
EUA-Institutional Evaluation Programme
www.eua.be/iep



REZUMAT

BIOMONITORIZAREA ȘI PROGNOZA CALITĂȚII APEI DE SUPRAFAȚĂ DIN BAZINUL HIDROGRAFIC SIRET

DOCTORAND:

Biolog Roxana Marina Ghiorghiaș (Nechifor)

COORDONATOR ȘTIINȚIFIC:

Conf. univ. dr. ing. Iuliana Mihaela Lazăr

Bacău

-2018-

CUPRINSUL REZUMATULUI

INTRODUCERE	5
1. Contextul tezei	6
2. Oportunitatea temei de cercetare.....	7
3. Importanta temei de cercetare	9
4. Scopul cercetării.....	10
5. Obiectivele cercetării	10
6. Planul tezei de doctorat	10
PREZENTAREA GENERALĂ A ZONEI ANALIZATE - SPATIUL HIDROGRAFIC SIRET	12
1. Delimitarea Bazinului Hidrografic Siret	12
2. Hidrografia.....	12
3. Relieful.....	13
4. Utilizarea terenului.....	13
5. Geologia.....	14
6. Clima.....	14
7. Resursele de apă.....	14
8. Caracterizarea râurilor din Bazinul Hidrografic Siret	15
9. Concluzii privind zona studiată.....	16
REZULTATE	17
1. Evoluția sezonieră și spațială a stării ecologice a apelor de suprafață	17
1.1. Analiza indicatorilor fizico-chimici	17
1.2. Indicii biologici	18
1.3. Partial Least Squares Regression	20
1.4. Analiza statisticilor descriptive și a corelației bivariante.....	21
1.5. Modelul de predicție	22
1.6. Variația sezonieră.....	22
1.7. Concluzii	23
2. Variația stării ecologice a apelor din Bazinul Hidrografic Siret în funcție de tipologia abiotică .	24
2.1. Tipologia râurilor din Bazinul Hidrografic Siret	24
2.2. Descrierea secțiunilor.....	24
2.3. Analiza statistică a similarității	26
2.4. Concluzii	28
3. Bioremedierea apelor încărcate cu produși farmaceutici: Venlafaxine	28

3.1. Cinetica adsorbției.....	30
3.2. Influența pH-ului.....	31
3.3. Echilibrul adsorbției.....	31
3.4. Concluzii	32
DISCUȚII	33
CONCLUZII GENERALE.....	36
1. Concluzii privind caracterul original al tezei de doctorat	36
2. Concluzii privind îndeplinirea obiectivelor	37
2.1. Îndeplinirea obiectivelor principale	37
2.2. Îndeplinirea obiectivelor secundare	37
3. Concluzii privind direcțiile ulterioare de dezvoltare a cercetării	37
BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ	39

MULȚUMIRI

Primele multumiri cred ca trebuie sa le adresez coordonatorului meu științific, domna conf. univ. dr. ing. Iuliana Mihaela Lazăr, pentru permanenta sa îndrumare și sprijinire acordată în perioada de pregătire și elaborare a tezei de doctorat și pantru faptul că mi-a lăsat libertatea de a aborda tema într-un mod personal. Aș dori sa mulțumesc membrilor comisiei de evaluare pentru sfaturile oferite.

Mulțumesc în mod deosebit prof. dr. Cristina Delerue de Matos, coordonator al grupului Requite din cadrul Institutului Superior de Inginerie din Porto pentru tot sprijinul acordat în timpul stagiului efectuat în această instituție prin programul Erasmus+; prof. dr. Sonia Figueiredo și dr. Wojciech Stawinski pentru suportul științific, precum și prof. dr. Lucia dos Santos și dr. Paula Paiga pentru analizele cromatografice.

Le mulțumesc colegilor din Laboratorul Regional de Calitatea Apelor Bacău pentru analizele indicatorilor fizico-chimici.

Le mulțumesc colegilor mei din Școala Doctorală pentru buna colaborare pe toată perioada de pregătire a doctoratului.

Nu în ultimul rând, aș vrea să mulțumesc familiei și prietenilor pentru înțelegerea acordată, pentru sprijin și încurajări.

INTRODUCERE

Monitoringul de mediu, termen ce a fost utilizat pentru prima dată în anul 1972, înainte de Conferința ONU pentru Protecția Mediului, reprezintă un ansamblu de acțiuni ce constau în supravegherea și evaluarea ecosistemelor. Rolul monitoringului este de a face prognoze și a emite avertizări cu privire la evoluția sistemelor naturale, cu scopul de a facilita, în timp util, intervenția în caz de dezechilibre la nivelul ecosistemelor [1].

Biomonitorizarea este definită ca o supraveghere a mediului înconjurător ce utilizează răspunsul organismelor la factorii de stres, cu scopul de a determina dacă sistemul analizat este favorabil vieții [2].

Biomonitorizarea a apărut din nevoia de a completa datele obținute prin monitoringul mediului, ce se bazează doar pe analize fizico-chimice. Structura fizico-chimică a mediului se modifică rapid și, din acest motiv, sunt surprinse doar modificările de mediu din momentul analizei. Prin biomonitorizare sunt surprinse și modificările mediului survenite în timp, datorită faptului că organismele reacționează mai greu la schimbările de mediu [3].

Ca orice metodă de investigare a calității mediului, biomonitorizarea are o serie de avantaje și de dezavantaje. Ca și avantaje ale biomonitorizării, menționăm că materialul biologic, pe baza căruia se face biomonitorizarea, se găsește în toate ecosistemele; prelevarea probelor biologice este relativ simplă, ușor de realizat și nu necesită echipamente deosebite; există un număr mare de metode de analiză a probelor și de interpretare a rezultatelor; prin biomonitorizare sunt surprinse modificările în timp ale factorilor de mediu; prin biomonitorizare se stabilește impactul factorilor poluatori asupra organismelor [4]; cu ajutorul biomonitorizării se pot urmări modificările apărute în productivitatea ecosistemelor [5]; oferă o o mai bună estimare a riscului de mediu decât alte tipuri de monitorizare [6]. Deși nu există multe dezavantaje, putem menționa, totuși, că biomonitorizarea necesită un număr mare de biologi specializați în diverse ramuri ale biologiei și necesită timp îndelungat pentru analiza probelor biologice.

În momentul de față, biomonitorizarea mediului înconjurător se face într-o manieră integrată, prin corelarea elementelor de calitate cu cele de cantitate, precum și prin corelarea calității tuturor ecosistemelor (de exemplu: apă, sedimente, materii în suspensie). În același timp, se ține cont și de monitorizarea fizico-chimică, deoarece parametrii fizici și chimici influențează structura comunităților de organisme [7].

1. Contextul tezei

La nivel național și internațional există numeroase entități cu preocupări în domeniul biomonitorizării apelor. Ele aparțin atât statelor, cât și institutelor de cercetare sau mediului universitar.

În România, statul se ocupă de supravegherea calității apelor prin Administrația Națională “Apele Române”, ce se află sub coordonarea Ministerului Apelor și Pădurilor. Această instituție este formată din 11 unități teritoriale structurate pe bazine hidrografice și denumite Administrații Bazinale de Apă.

Ca membră a Uniunii Europene, România a aderat la directivele europene din domeniul monitorizării calității mediului înconjurător, inclusiv la Directiva Cadru Apă (DCA) 60/CE/2000. Prin această directivă se stabilește cadrul prin care țările membre și cele candidate își dezvoltă programele de monitorizare a calității apelor.

În acest moment, pentru analiza completă și corectă a calității apei se realizează analiza calității indicatorilor biologici, precum și influența factorilor hidromorfologici și a elementelor fizico-chimice asupra acestora [8]. Prin această analiză se detectează corect variațiile calității apei în funcție de factorii antropici. Apele de suprafață suferă modificări în timp, în funcție de morfologia substratului și de calitatea factorilor fizico-chimici, aceste modificări reflectându-se, apoi, în structura biocenozelor acvatice. Acestea își modifică compoziția, abundența și distribuția speciilor și vor încerca permanent să păstreze o stare de echilibru [9]. Acest echilibru nu poate fi surprins doar de măsurătorile fizico-chimice, deoarece ele redau doar condiția de moment a calității apei.

Monitorizarea calității apelor se face pe baza unor programe de monitorizare ce au fost stabilite în conformitate cu cerințele DCA. Prin aceste programe se realizează o monitorizare atât cantitativă, cât și calitativă a apei.

Ca și elemente de calitate se analizează elemente biologice, hidromorfologice și fizico-chimice. Elemente biologice utilizate sunt: fitoplanctonul, fitobentosul, macronevertebratele acvatice, macrofitele și fauna piscicolă. Elementele hidromorfologice sunt: regimul hidrologic și parametrii morfologici, iar ca și elemente fizico-chimice se analizează: transparența, condițiile termice, parametrii chimici generali (regimul de oxigen, regimul de nutrienți, materiile în suspensie) și substanțele prioritar-periculoase (metale, micropoluanti organici).

În contextul monitoringului integrat, biomonitorizarea reprezintă o parte importantă în stabilirea calității apelor de suprafață.

În cadrul biomonitoringului acvatic, analiza calității apei pe baza comunităților de macronevertebrate acvatice ocupă un loc important, pentru că schimbările calității apei și substratului se regăsesc, cel mai bine, în structura și compoziția populațiilor de macronevertebrate acvatice. Prin analiza lor putem determina, pe de o parte, starea de moment a calității apei, iar pe de altă parte condițiile anterioare prelevării [10].

Chiar dacă importanța metodelor biologice este din ce în ce mai mare, pentru o analiză completă și reală a calității apei este necesară și analiza condițiilor fizico-chimice. Acestea pot influența structura comunităților de macronevertebrate.

Unul dintre scopurile monitoringului de mediu este intervenția pentru remedierea ecosistemelor perturbate de modificările factorilor de mediu. Bioadsorbția se înscrie în cadrul acestor metode.

În procesul de bioadsorbție sunt folosite microorganisme și organisme vegetale pentru remedierea mediilor impurificate cu diverși poluanți. Acest proces are la bază capacitatea unor organisme de a lega și de a extrage din mediul ambiant unii poluanți. În ultima decadă a crescut numărul cercetărilor în domeniul stabilirii unor metode noi de bioadsorbție, dar putem spune, totuși, că cercetările sunt abia în stadiu incipient.

Bioadsorbția, ca proces de bioremediere a mediilor impurificate cu diverși poluanți, are avantaje și dezavantaje. Dintre avantajele bioadsorbției, cel mai important este faptul că este un procedeu ieftin, care utilizează organisme ce se găsesc pe scară largă și sunt ușor de procurat. Un alt avantaj este faptul că, după utilizare, organismele pot fi ușor îndepărtate prin incinerare, nu există risc de mediu, iar procedeu este unul autosustenabil.

Cel mai important dezavantaj al bioadsorbției ar fi faptul că, pentru unii agenți poluatori, eficacitatea este scăzută.

2. Oportunitatea temei de cercetare

Tema prezentei teze de doctorat se înscrie în preocupările actuale din domeniul biomonitorizării apelor, respectiv biomonitorizarea pe baza macronevertebratelor acvatice.

Apa este un element indispensabil vieții, găsindu-se în natură sub diverse forme și având numeroase surse (subterane, de suprafață, dulci, marine sau salmastre). Ea se află într-o permanentă mișcare și transformare, este influențată de factorii de mediu și, în consecință, suferă permanent modificări ale calității.

Apa este utilizată, în primul rând, ca sursă de apă potabilă pentru populație, dar are un rol important și în agricultură, energie sau industrie. Fiind un element atât de important, supravegherea calității apei este o necesitate.

Macronevertebratele acvatice sunt organisme adaptate la mediul acvatic, trăind fixate pe substrat (pietre, plante, etc.) sau putându-se deplasa pe distanțe foarte mici. Ele sunt reprezentate, în principal, de larve de insecte, dar și de moluște, acarieni acvatice sau oligochete.

Structura și componența acestor comunități sunt influențate atât de habitat, cât și de starea de calitate a apei. Macronevertebratele acvatice au o serie de caracteristici ce le determină să fie potrivite pentru determinarea calității apelor. Pentru că au o mobilitate scăzută, reflectă condițiile de calitate ale apei la nivel local. Sunt organisme abundente și deci pot fi găsite și prelevate cu ușurință. Tot datorită mobilității lor scăzute, în cazul unor schimbări bruște ale condițiilor de mediu, ele nu pot “fugi” și sunt puternic influențate de modificările factorilor de mediu. Răspunsul acestor organisme la schimbările condițiilor abiotice este ușor cuantificabil, iar gradul de toleranță la poluare al diferitelor grupe de macronevertebrate este bine cunoscut. La nivel mondial, macronevertebratele acvatice sunt bine studiate și există o bază de date complexă cu privire la preferințele lor ecologice.

Luând în considerare toate aceste însușiri ale macronevertebratelor acvatice, considerăm că se justifică oportunitatea utilizării lor în biomonitoringul acvatic.

O influență deosebită asupra comunităților de macronevertebrate acvatice o au parametrii chimici ai apei, în special regimul de oxigen și regimul de nutrienți.

Oxigenul este extrem de important pentru dezvoltarea organismelor, putând fi un factor limitativ. În apele naturale, fără influențe antropice, concentrația oxigenului este ridicată, fiind favorabilă dezvoltării comunităților de nevertebrate sensibile la concentrația de oxigen (efemeroptere, plecoptere, trihoptere). Parametrii utilizați în determinarea regimului de oxigen sunt: oxigenul dizolvat, consumul chimic și biochimic de oxigen.

Substanțele nutritive au o influență deosebită asupra comunităților acvatice prin influența asupra algelor planctonice, ce stau la baza lanțului trofic. Prin influența asupra fitoplanctonului, nutrienții ajung să influențeze, în final, întreaga biocenoză acvatică. Parametrii utilizați în determinarea regimului de nutrienți sunt produșii cu azot și fosforul.

Considerăm că este oportună cuantificarea influenței acestor parametri chimici asupra comunităților de macronevertebrate deoarece, pe baza ei, se poate dezvolta un model de predicție a evoluției organismelor în funcție de modificările din structura chimică a apei.

În ultimul timp, odată cu dezvoltarea industriei farmaceutice, odată cu creșterea nivelului de stres și a apariției unor noi boli în rândul populației, a crescut mult consumul de medicamente.

Studii recente [11-14] au arătat că, la nivelul apelor de suprafață, concentrația produșilor farmaceutici și a produșilor lor de transformare este ridicată, atât din cauza consumului excesiv, cât și din cauza ineficienței metodelor clasice de tratare a apelor uzate. Deși în ultimii ani s-a constatat o creștere a interesului pentru dezvoltarea unor metode de remediere a apelor impurificate cu produși farmaceutici, metodele respective s-au dovedit fie a fi ineficiente pentru o mare parte din produși, fie prea scumpe pentru a se utiliza la scară largă.

Calisto, în 2015, a arătat că, dintre produșii farmaceutici, antidepresivul venlafaxine are o rată mică de degradare în urma unor procese de remediere a apelor impurificate, procese ce utilizează deșeuri comerciale pe baza de carbon [11], iar Wols, în 2013, a arătat că, deși procesul de remediere cu ajutorul UV/H₂O₂ este eficient, costurile sunt destul de ridicate .

Algele marine, în special algele brune, au fost utilizate cu succes în bioremedierea apelor impurificate cu metale grele. Există numeroase studii care confirmă acest fapt [15-19].

În acest sens, considerăm oportună dezvoltarea unei metode de remediere a apelor impurificate cu venlafaxine cu ajutorul algelor marine.

3. Importanta temei de cercetare

Biomonitoringul are, în primul rând, o importanță științifică. Cu ajutorul biomonitoringului reușim să înțelegem modul de funcționare al ecosistemelor și comportamentul acestora în cazul apariției unor factori perturbatori.

În al doilea rând, biomonitoringul are o importanță practică. Pe baza informațiilor primite în urma biomonitoringului, putem anticipa răspunsul ecosistemelor la perturbări și putem să acționăm în momentul în care aceste schimbări apar. Cu ajutorul biomonitoringului reușim să estimăm atât gradul de bunăstare al ecosistemelor, cât și capacitatea lor viitoare de a suporta factorii de stres [20]. Datele obținute din biomonitorizare oferă informații utile atât populației, cu privire la stabilirea unor zone curate pentru pescuit sau agrement, cât și autorităților, cu privire la cunoașterea zonelor impactate antropice și stabilirea unor programe de remediere a calității apelor.

Bioadsorbția are o importanță practică, fiind utilizată în procesul de bioremediere a apelor impurificate cu substanțe poluante. Importanța sa în acest domeniu este cu atât mai mare cu cât, prin bioadsorbție se reușește îndepărtarea unor substanțe periculoase care nu pot fi eliminate din ape prin procedeele clasice de tratare.

4. Scopul cercetării

Această teză are ca scop biomonitorizarea calității apelor de suprafață din Bazinul Hidrografic Siret, pe o perioadă de șase ani. Pe baza biomonitorizării se elaborează modelele predictive de estimare a calității apelor de suprafață. Tot în cadrul acestui proiect, analizăm metode de îndepărtare a produșilor farmaceutici, mai precis a antidepresivului Venlafaxine, din soluții apoase cu ajutorul algelor marine, alga utilizată în studiu fiind *Saccorhiza sp.*

5. Obiectivele cercetării

Obiectivele principale ale proiectului sunt:

- Monitorizarea evoluției parametrilor biologici și fizico-chimici;
- Întocmirea unor modele predictive.
- Stabilirea unei metode de bioremediere a apelor încărcate cu produși farmaceutici (venlafaxine)

Obiectivele secundare sunt:

- Identificarea corelațiilor dintre parametrii monitorizați;
- Calcularea indicatorilor fizico-chimici și biologici pentru evaluarea calității apelor de suprafață;

6. Planul tezei de doctorat

Această teză conține un număr de 183 pagini, este structurată în 8 capitole și conține un număr de 44 figuri și 21 tabele.

În continuare, vom face o scurtă prezentare a fiecărui capitol din teza de doctorat.

Capitolul 1. Capitolul prezintă o scurtă introducere în subiectul tezei și continuă cu prezentarea scopului și enumerarea obiectivelor propuse. Tot în primul capitol sunt prezentate și definite conceptele ce stau la baza realizării acestei teze.

Capitolul 2. În acest capitol sunt prezentate unele aspecte legislative legate de biomonitorizarea apelor de suprafață.

Capitolul 3. În acest capitol se explorează stadiul actual al cercetărilor din domeniul de cercetare al prezentei teze de doctorat. A fost studiată literatura de specialitate și s-au identificat studiile reprezentative pentru această temă. Sunt prezentate câteva studii de caz, prin care se evidențiază abordările practice realizate până în acest moment în legătură cu această temă.

Capitolul 4. Se prezintă zona studiată, din punct de vedere al hidrologiei, reliefului, geologiei, climei și al resurselor de apă și sunt prezentate râurile analizate în cadrul tezei.

Capitolul 5. În acest capitol sunt prezentate materialele utilizate în cercetare și sunt descrise metodele de lucru utilizate.

Capitolul 6. Prezintă rezultatele obținute conform obiectivelor propuse pentru efectuarea cercetărilor prezentei teze de doctorat. Este analizată evoluția sezonieră și spațială a stării ecologice a apelor, este elaborat un model de predicție și unul de variație sezonieră. Se urmărește gradul de influență antropică de-a lungul unui râu și se fac corelații între parametrii fizico-chimici și biologici analizați, cu scopul de a se elabora modelul de predicție a evoluției parametrilor biologici în raport cu cei fizico-chimici. Modificările apărute în starea ecologică a apelor de suprafață sunt analizate pentru fiecare tipologie abiotică. Pentru că ar fi imposibil să se analizeze calitatea tuturor corpurilor de apă dintr-un bazin hidrografic, se stabilește similaritatea dintre secțiunile ce fac parte din aceeași tipologie abiotică, cu scopul de a vedea dacă se poate face o extrapolare a rezultatelor pentru corpurile de apă neanalizate.

Tot în acest capitol se analizează și capacitatea algelor marine de bioremediere a apelor încărcate cu produși farmaceutici. Sunt prezentate experimentele făcute în scopul de a determina capacitatea algei marine *Saccorhiza sp.* de a bioremedia apele impurificate cu produși farmaceutici, în cazul de față, antidepressivul venlafaxine.

Capitolul 7. În acest sunt dezvoltate discuții pe marginea temei de cercetare și a rezultatelor obținute și se propun unele direcții ulterioare de analiză.

Capitolul 8. În acest capitol se extrag concluziile generate în urma efectuării cercetărilor. Se face referire la caracterul original al tezei, la direcțiile ulterioare de dezvoltare și se descrie modul cum au fost valorificate rezultatele cercetării.

PREZENTAREA GENERALĂ A ZONEI ANALIZATE - SPATIUL HIDROGRAFIC SIRET

Cea mai bună descriere a zonei analizate în această teză de doctorat este prezentată în Planul de management bazinal realizat de colegii mei din Administrația Bazinală de Apă Siret. Din acest motiv, acesta a fost utilizat în descrierea zonei analizate și as dori să mulțumesc colegilor că mi-au pus la dispoziție aceste date [21].

1. Delimitarea Bazinului Hidrografic Siret

Bazinul hidrografic Siret, cel mai mare bazin hidrografic din România, este situat în partea de E-NE a țării.

Râul Siret, cel care dă și numele bazinului, este cel mai mare afluent al Dunării. El are, la vărsare, un debit mediu multianual de aprox. 250 m³/s. Suprafața totală a bazinului este de 44811 km², din care 42890 km² sunt pe teritoriul României. Din suprafața totală de pe teritoriul țării, în administrarea Administrației Bazinale de Apă Siret sunt 28116 km², sub denumirea Spațiul Hidrografic Siret.

Ca și vecinătăți, spațiul hidrografic Siret are la est bazinul Prut-Bârlad, la sud bazinul Ialomița – Buzău, iar la vest bazinele: Someș - Tisa, Olt și Mureș. Din punct de vedere administrativ, spațiul hidrografic Siret cuprinde integral sau parțial următoarele județe: Suceava, Neamț, Bacău, Vrancea, Galați, Iași, Botoșani, Buzău, Harghita, Covasna, Bistrița Năsăud și Maramureș. Populația care trăiește în acest spațiu este de cca. 2,6 milioane locuitori. Densitatea medie a populației este de 94,13 locuitori/Km² [21].

2. Hidrografia

Spațiul hidrografic Siret (fig. 3.1.) aflat sub administrarea Administrației Bazinale de Apă Siret, are o suprafață de 28116 km² și ocupă 11,8% din suprafața țării.

Panta medie a râului principal (râul Siret) este de 0,5‰.

Bazinul hidrografic Siret cuprinde 1013 cursuri de apă codificate, rețeaua hidrografică are o lungime de 15157 km și reprezintă 19,2% din lungimea totală a rețelei codificate din România.

Administrația Bazinală de Apă Siret administrează 734 cursuri de apă codificate, lungimea rețelei hidrografice fiind de 10280 km.

Cele mai importante cursuri de apă din bazinul Siret sunt râurile: Bistrița, Trotuș, Suceava, Putna, Moldova, Râmnicu Sărat și Buzău (al cărui bazin hidrografic se află în administrarea Administrației Bazinale de Apă Buzău – Ialomița), fiind afluenți de dreapta ai râului Siret.

Singurul afluent de stânga mai important este râul Bârlad, administrat de Administrația Bazinală de Apă Prut-Bârlad.

Lungimea totală a râului Siret este de 647 km, pornind de la izvor și până la vărsare în Dunăre; din lungimea totală, 559 km se află pe teritoriul României [21].

3. Relieful

Din punct de vedere geografic, spațiul hidrografic Siret are o formă alungită, iar coordonatele geografice sunt: meridianele: 24⁰50' E și 28⁰00' E și paralele de: 45⁰05' N și 48⁰15' N.

Înălțimea reliefului scade de la vest la est. Unitățile de relief din spațiul hidrografic Siret sunt prezentate mai jos.

Lanțul muntos al Carpaților Orientali cuprinde munții Maramureș, Rodnei, Rarău, Suhard, Hăghimaș, Bistriței (zona cristalino-mezozoică); masivul Călimani cu vf. Ciucului 2100 m (zona vulcanică); Obcinele Mestecăniș, Feredeșu și Obcina Mare, munții Stănișoarei, masivul Ceahlău, muntii Nemirei, Tarcăului, Vrancei, etc. (zona de fliș).

Subcarpații Moldovei și de curbura cuprind culmile Pleșul, Mărgineni, Pietricica, Bacău, care mărginesc la est depresiunile Neamțului, Cracău-Bistrița, Tazlău, Cașin.

Podișul Central Moldovenesc prezintă formațiuni geologice monoclinale. Acestea au o înclinație slabă spre S-SE și cuprinde o rețea relativ densă de văi ce divizează podișul într-o serie de culmi cu profiluri asimetrice caracteristice.

Podișul Central Moldovenesc prezintă formațiuni geologice monoclinale. Acestea au o înclinație slabă spre S-SE și cuprinde o rețea relativ densă de văi ce divizează podișul într-o serie de culmi cu profiluri asimetrice caracteristice.

Câmpia Siretului inferior cuprinde marginea sudică a Podișului Central Moldovenesc și partea de N-NE a Câmpiei Române [21].

4. Utilizarea terenului

Utilizarea terenului este influențată de condițiile fizico-geografice și de principalele activități economice din zonă.

Predomină suprafețele ocupate de păduri și arbuști, ce ocupa 58,29 % din suprafață. Suprafețele ocupate de acestea sunt compacte și extinse și se află mai ales în zonele cu relieful înalt.

Culturile perene și zonele agricole eterogene acoperă 12,17 % din suprafață.

Terenul arabil se găsește pe partea de est a bazinului, în zona de podiș și în lunca râului Siret. Acesta acoperă un procent de 22,7 % din suprafața bazinului.

Există și alte zone, dar ele ocupă suprafețe mult mai reduse: luciurile de apă (0,59 %), zonele umede (0,08 %) [21].

5. Geologia

Spatiul hidrografic Siret este predominant de rocile de tip silicios. Rocile de tip calcaros ocupă suprafețe relativ mici pe aliniamentul nord - sud, în zona cristalino – mezozoică, precum și în zona de fliș.

În nord-vestul spațiului se găsesc mici suprafețe de turbării.

Cele mai mari unități geologice din acest spațiu sunt reprezentate de geosinclinalul Carpaților Orientali, cu Carpații și Subcarpații, de platforma Moldovenească, cu Podișul Moldovei și de depresiunea Bârladului, cu Câmpia Siretului inferior [21].

6. Clima

Spațiul hidrografic Siret are un climat temperat, cu influențe continentale.

În partea de vest a bazinului predominant este climatul de munte, iar în sud predomină climatul de stepă.

Mediile multianuale ale precipitațiilor scad din zona montană spre zona de câmpie. În văile din aceleași zone, precipitațiile scad de la est la vest.

Temperaturile medii multianuale cresc odată cu scăderea altitudinii, de la nord la sud.

Tipuri de climă întâlnite sunt de munte (cu o temperatură medie de 2 – 6 °C și precipitații de 800-1000 l/m²), de deal și podiș (cu o temperatură medie de 7 – 9 °C și precipitații 500-700 l/ m²) și de câmpie (cu o temperatură medie de 10 °C și precipitații 450-550 l/ m²) [21].

7. Resursele de apă

Resursele de apă de suprafață asigură cca 17% din volumul total al resurselor de apă ale țării.

Rasursele de apă sunt reprezentate în cea mai mare parte de râul Siret și afluenții săi. O contribuție mai mică este adusă de lacurile și bălțile naturale.

Râul Siret este primul în ierarhia celor mai mari râuri ale României, cu un stoc mediu multianual de cca.5800 mil. m³ (Q = 250 m³/s).

Resursele naturale totale de apă sunt de 6868 mil m³, din care resurse de suprafață (5800 mil m³) și resurse subterane (1068 mil m³).

Resursele utilizabile sunt de cca. 2655 mil. m³/an, din care resurse de suprafață reprezintă 1955 mil. m³ și resurse subterane reprezintă 700 mil. m³.

Siretul are mai multi afluenți importanți, ceea ce duce la o variație a debitului mediu multianual. La intrarea în țară, debitul mediu multianual al râului Siret are un debit de $13\text{m}^3/\text{s}$, el crescând în aval, după principalele confluente [21].

Pentru râul Moldova, debitele medii anuale sunt: $3,75\text{m}^3/\text{s}$ la Fundu Moldovei, $7,56\text{m}^3/\text{s}$ la Prisaca Dornei, $18,1\text{m}^3/\text{s}$ la Gura Humorului, $35,5\text{m}^3/\text{s}$ la Tupilați, le fel și la Roman.

Cel mai important afluent al râului Siret este râul Bistrița. Acesta are o scurgere a apei bogată și are un debit mediu multianual, la vărsarea în Siret, de $62,5\text{m}^3/\text{s}$.

Debitele medii multianuale ale râului Trotuș sunt cuprinse între $0,773\text{m}^3/\text{s}$ la Lunca de Sus, și $35,2\text{m}^3/\text{s}$ la Vrânceni [21].

8. Caracterizarea râurilor din Bazinul Hidrografic Siret

Râul Siret este un râu transfrontalier. El izvorăște din Munții Carpații Păduroși și, după ce pătrunde pe teritoriul României, colectează afluenții din partea estică a Carpaților Orientali. Pe teritoriul României, Siretul are un bazin hidrografic cu o suprafață de 42890km^2 și o lungime de 559km . Pe partea dreaptă, râul Siret are un număr de 392 afluenți. Pe partea stângă râul are un număr de 342 afluenți.

Râul Suceava are izvorul în munții Obcinele Bucovinei (județul Suceava), iar locul de vărsare este în râul Siret, în zona localității Liteni (județul Suceava). Lungimea totală a râului este de 173km și are o suprafață de 2298km^2 . Principalii afluenți ai râului Suceava sunt: Putna, Sucevița, Pozen, Șomuz, Horait, Solca, Hătnuța, Soloneț, Dragomirna.

Râul Moldova locul de izvorâre este extremitatea nordică a Obcinii Lucina – Mestăcaniș (1116m), iar cel de varsare este în râul Siret, în aval de Roman. Râul are o lungime de 213km și o suprafață de 4299km^2 . Principalii afluenți ai râului Moldova sunt: Sadova, Suha, Suha Mare, Moldovița, Suha Mică, Râșca, Humor, Neamț, Nemțișor, Toplița.

Râul Bistrița are izvorul în Munții Rodnei și punctul de vărsare în râul Siret, în aval de Bacău. Bistrița este cel mai mare afluent al râului Siret și are o lungime de 283km , are o suprafață de 7039km^2 . Principalii afluenți ai râului Bistrița sunt: Dorna, Neagra, Bistricioara, Borca, Sabașa, Dămuc, Putna, Bicz, Cracău, Tarcău, Români, Trebeș.

Râul Trotuș are izvorul în munții Ciucului și locul de vărsare în râul Siret, în aval de Adjud. Lungimea râului este de 162km , iar suprafața de 4456km^2 . Principalii afluenți ai Trotușului sunt: Cașinul, Slănicul, Oituzul, Uzul, Tazlăul.

Râul Putna are izvorul în Munții Vrancei și punctul de vărsare în râul Siret în județul Vrancea. Lungimea sa este de 153km , iar suprafața de 2480km^2 . Principalii afluenți ai râului Putna: Milcov, Râmna, Zăbala, Sturza, Năruja.

Râul Râmnicul Sărat are izvorul în Subcarpații de Curbură și locul de vărsare în râul Siret, lângă Măicănești – Nămoloasa. Lungimea râului este de 137 km și suprafața de 1063 km². Principalii afluenți ai râului sunt: Viroaga, Greabăn, Coțatcu și Slimnic [21].

9. Concluzii privind zona studiată

Spațiul Hidrografic Siret este situat în zona de est-nord-est a țării și are cel mai mare bazin hidrografic din România, cu o suprafață de 42890km².

Din punct de vedere administrativ, se află sub autoritatea Administrației Bazinale de Apă Siret. Aceasta se ocupă atât de hidrologia bazinului, cât și de stabilirea stării ecologice a corpurilor de apă din bazin.

Râul Siret, care dă și denumirea spațiului hidrografic, este un râu transfrontalier și este unul din principalii afluenți ai Dunării, cu un debit mediu multianual la vărsare de 250m/s.

Principalii afluenți ai Siretului sunt râurile: Bistrița, Suceava, Moldova, Troțuș, Putna, Buzău și Râmnicul Sărat. Cu toate că râul Buzău face parte din bazinul hidrografic al râului Siret, el intra în administrarea Administrației Bazinale de Apă Buzău-Ialomița.

REZULTATE

1. Evoluția sezonieră și spațială a stării ecologice a apelor de suprafață

Informațiile cu privire la calitatea apei se obțin prin analize fizico-chimice și biologice. Dacă prin analizele chimice ni se oferă o imagine asupra calității apei la momentul recoltării, prin analizele biologice putem obține o imagine a stării ecologice anterioară prelevării, datorită faptului că aceste comunități biologice reacționează mai greu la modificările factorilor de mediu. Dintre organismele vii utilizate în biomonitorizare, cele care furnizează cele mai bune informații pe o perioadă mai lungă de timp, sunt macronevertebratele acvatice, datorită mobilității lor scăzute.

Pentru acest studiu, probele au fost prelevate din trei secțiuni situate pe râul Uz, acoperind atât zone fără impact antropic, cât și zone cu influență antropică.

1.1. Analiza indicatorilor fizico-chimici

Oxigenul dizolvat. Valorile înregistrate, descrescătoare din amonte în aval și cuprinse în intervalul 8 mg/l (amonte Oreg și amonte lac în iulie 2008) și 12 mg/l (amonte Oreg în martie 2007), protejează viețuitoarele acvatice, asigurându-le necesarul de oxigen și indică un grad mic de poluare cu substanțe organice. Analizând toate datele privind cantitatea de oxigen din fiecare stație de prelevare putem spune că valorile indică o stare bună a apei râului Uz din punctul de vedere al acestui indicator., încadrându-se în clasa I (valori > 9 mg/l) sau clasa a II-a de calitate (valori în domeniul 7-9 mg/l) [22].

Consumul biochimic de oxigen (CBO₅). Valorile înregistrate de-a lungul râului Uz se încadrează, în general, în clasa I de calitate (valori <3 mg O₂/l) [22], creșterea valorilor înregistrate în martie 2009 încadrând secțiunile amonte lac și amonte Oreg în clasa a IV a de calitate (valori în domeniul 7-20 mg O₂/l), datorându-se inundațiilor înregistrate în acea perioadă. De-a lungul râului Uz se observă o foarte ușoară creștere a valorilor CBO₅ în secțiunea amonte lac față de secțiunea amonte Oreg, ceea ce indică doar o foarte ușoară poluare provenită de la sursele difuze din zonă. În aval de acumularea Poiana Uzului, valorile CBO₅ scad față de secțiunea amonte lac datorită capacității de epurare pe care o are acumularea.

CCO-Mn - Consumul chimic de oxigen. În general, valorile se încadrează în clasele I și aIIa de calitate [22] (clasa I – valori < 5 mgO₂/l, clasa a II a – valori în domeniul 5-10 mgO₂/l). Ca și în cazul CBO₅, se constată valori mai ridicate în luna martie 2009, când au avut loc viituri ce au dus la “deranjarea” substratului și determinând încadrarea apei în clasa a IV a de calitate (valori în domeniul 20-50 mgO₂/l). Prin agitarea substratului au avut loc

numeroase reacții chimice consumatoare de oxigen, numărul acestora scăzând în timp. De asemenea, se observă valori mai scăzute în secțiunea aval lac datorită efectului de tampon pe care îl are acumularea pentru apa râului Uz.

Materiile totale în suspensie. În timpul precipitațiilor abundente, odată cu creșterea vitezei de curgere și a debitului, crește și cantitatea de materii în suspensie.

Se observă o creștere a valorilor materiei în suspensie în timpul viiturilor din luna martie 2007 și 2009 și luna iulie 2008.

N-NH₄ Azotul din amoniu. Existența ionului amoniu în apă indică o contaminare recentă cu produși de descompunere celulară sau deversări de ape uzate de la stații de epurare orășenești, unități zootehnice sau chiar șiroirea de pe câmpuri fertilizate cu substanțe pe bază de azot (azotat de amoniu, uree). Deoarece în zonă nu sunt surse de poluare majore se observă că, în general, valoarea N-NH₄ este zero. Valori peste zero apar în special în secțiunea aval lac, dar și în celelalte secțiuni în luna martie 2008.

N-NO₂ – Azotul din nitriți reprezintă o etapă importantă în metabolismul compușilor azotului. Azotul din nitriți este o fază intermediară în ciclul de degradare al azotului. Azotul din nitriți este indicator de poluare recentă cu substanțe ce conțin azot. Este toxic pentru organismele acvatice. Valorile N-NO₂ încadrează apa râului Uz în clasa I de calitate în cele trei secțiuni monitorizate [22].

N-NO₃ – Azotul din nitrați reprezintă stadiul avansat de oxidare a amoniului, prezența lui semnaland o impurificare mai veche a apei. Se observă că acumularea de la Poiana Uzului influențează variația concentrației între secțiunile din amonte cu cea din aval. Astfel, precipitațiile și topirea zăpezilor din luna martie influențează creșterea concentrației de azot din nitrați în secțiunile din amonte, ele scăzând în aval datorită efectului de sedimentare ce apare în acumulare. De asemenea, se înregistrează creșteri în luna septembrie în secțiunea din aval de acumularea de la Poiana Uzului, față de secțiunile din amonte, o explicație posibilă fiind cantitatea mare de elemente vegetale care ajung în lac în acea perioada și care se descompune. Valorile determinate se înscriu, totuși, în limitele clasei I de calitate (valori <1 mgN/l) [22].

Fosforul și formele de fosfor. În general, valorile fosforului total și ale ortofosfatilor se încadrează în limitele clasei I și a II a de calitate [22].

1.2.Indicii biologici

Diversitatea macronevertebratelor bentonice

Pe perioada celor trei ani s-a analizat structura și distribuția populațiilor de macronevertebrate din râul Uz. S-au obținut următoarele rezultate:

Pentru anul 2007, în secțiunea am. confl. pr. Oreg s-au identificat taxoni ce fac parte din 6 grupe sistematice. În aceste grupe sistematice predomina insectele (83.33%). Dintre insecte, cele cu densitatea cea mai mare au fost efemeropterele, urmate de plecoptere, trihoptere și diptere. În secțiunea am. ac. Poiana Uzului s-au identificat taxoni ce fac parte din 6 grupe sistematice. În aceste grupe sistematice predomină insectele (83.33%). Dintre insecte, cele cu densitatea cea mai mare au fost efemeropterele, urmate de trihoptere, diptere și plecoptere. În secțiunea av. ac. Poiana Uzului s-au identificat taxoni ce fac parte din 6 grupe sistematice. În aceste grupe sistematice predomină insectele (66.67%). Dintre insecte, cele cu densitatea cea mai mare au fost trihopterele, urmate de efemeroptere, diptere și plecoptere.

Pentru anul 2008, în secțiunea am. confl. pr. Oreg s-au identificat 25 taxoni, ce fac parte din 6 grupe sistematice, în care predomină insectele (88%). Cele cu densitatea cea mai mare sunt efemeropterele, urmate de diptere, trihoptere și plecoptere. În secțiunea am. lac Poiana Uzului s-au identificat 34 taxoni, ce fac parte din 7 grupe sistematice, în care predomină insectele (94.12%). Cel mai bine reprezentate sunt efemeropterele, urmate de trihoptere, diptere și plecoptere. În secțiunea av. lac Poiana Uzului s-au identificat 28 taxoni, ce fac parte din 7 grupe sistematice, în care predomină insectele (82.14%). Cel mai bine reprezentate sunt efemeropterele, urmate de diptere, plecoptere, trihoptere și oligochete.

Pentru anul 2009, în secțiunea am. confl. pr. Oreg s-au identificat 32 taxoni, ce fac parte din 7 grupe sistematice, în care predomină insectele (78,49%). Cele care au densitatea cea mai mare sunt efemeropterele, urmate de diptere și trihoptere. În secțiunea am. lac Poiana Uzului s-au identificat 44 taxoni, ce fac parte din 8 grupe sistematice, în care predomină insectele (86,44%%). Cel mai bine reprezentate sunt efemeropterele, urmate de diptere și trihoptere. În secțiunea av. lac Poiana Uzului s-au identificat 21 taxoni, ce fac parte din 7 grupe sistematice, în care predomină insectele (57,11%). Cel mai bine reprezentate sunt crustaceele, urmate de diptere și efemeroptere.

Prin calcularea indicelui Shannon-Wiener (H') se observă o diversitate crescută a macronevertebratelor din râul Uz. Această diversitate scade în aval de acumularea Poiana Uzului datorită influenței pe care aceasta o are asupra râului (fluctuația debitului în funcție de uzinările la baraj). Se observă un maxim de diversitate în luna septembrie 2009 în secțiunea amonte lac (3,13) și un minim în luna iulie 2007 în secțiunea aval lac (1,41) [23].

Calculând indicii Margalef (D1) (Fig. 6.12) și Menhinick (D2) se observă că poluarea organică în râul Uz este scăzută [24, 25].

1.3. Partial Least Squares Regression

Modelul de predicție a fost generat în Unscrambler 10.3, folosind regresia celor mai micipătrate parțiale (PLSR) [26], care modelează simultan axele X și Y ale matricelor, pentru a găsi variabilele latente (sau ascunse) în X, care va prezice cel mai bine variabilele latente în Y. Pe axa X sunt reprezentați parametri fizico-chimici și axa Y aparține indicilor biologici. Parametrii au fost ponderați în conformitate cu formula: $1/\text{StdDev}$, unde StdDev este abaterea standard.

Algoritmul Nonlinear Iterative Partial Least Squares (NIPALS) a fost folosit cu opțiunea completă de validare încrucișată. În PLSR, modelele de scoruri și încărcări exprima modul în care probele și variabilele sunt proiectate de-a lungul componentelor modelului. Se încarcă greutatea, care sunt specifice PLSR și sunt normalizate, astfel încât lungimile acestora pot fi interpretate ca și direcțiile lor, au fost apoi reprezentate grafic și analizate pentru fiecare factor [26].

PLSR a fost aplicat pe indici biologici ca variabile dependente (axa Y): Densitatea - (IB) D, Indexul Shanon-Wiener - (IB) H, Echitabilitatea - (IB) E, Indexul Margalef - (IB) D1, indicele Menhinik - (IB) D2, Indexul SAPROB - (IB) S și Scorul mediu al Ephemeropterelor - (IB) MAS și caracteristicile fizico-chimice ca parametri independenți (axa X): oxigenul dizolvat - (RO) O₂D, consumul biochimic de oxigen - (RO) CBO₅, consumul chimic de oxigen - (RO) COD, pH-ul, materii solide în suspensie, azotatul de amoniu - (RN) N-NH₄, azotul din nitriți - (RN) N-NO₂, azotul din azotati - (RN) N-NO₃, fosforul total P. Algoritmul NIPALS a fost folosit cu validarea încrucișată completă și o pondere de $1/\text{StdDev}$. Influența parametrilor fizico-chimici privind variația indicilor biologici este în creștere din amonte în aval, modelul factorial explicând 30,14% din varianța totală în secțiunea 1, 47,03% în secțiunea 2 și 61,09% în secțiunea 3.

Diferența dintre modelul generat și modelul obținut prin algoritmul validării complet-încrucișate este mai mică de 1% pentru toți factorii. Doi factori au fost luați în considerare în secțiunea 1, primul (factor-1) explicând 9,87% din varianța totală și al doilea (factor-2) care explică 20,27%. Din analiza coeficienților de corelație determinați pentru axa Y în cazul fiecărui factor, pot fi observate corelații între factorii și grupurile distincte de indicatori biologici: Factor-1 este mediu corelat ($R^2 > 0,4$) cu D1, D2 (directă) și MAS (invers) și Factorul-2 este puternic corelat ($R^2 > 0,8$) D (directă) și de mediu corelate ($R^2 > 0,4$) cu E și S (invers). În același timp, se poate observa o corelație puternică ($R^2 > 0,8$) între Factor-1 și un grup de parametri (axa X), care se manifestă în interval similar de influențe: CBO₅, COD,

substanțe solide în suspensie, N-NH₄ și N-NO₂, în timp ce Factorul-2 este puternic și invers corelat cu oxigenul dizolvat (O₂ D).

Se poate concluziona că modelul factorului-1 de variație a calității apei este în raport cu variația compoziției din populația de macronevertebrate (în special efemeroptere) și modelul factorului-2 de variație a calității apei este în raport cu variația densității populației de macronevertebrate. În secțiunea 2, trei factori au fost luați în considerare și corelațiile acestora cu variabile X și Y au fost analizate. Factorul-1 explică 18,81% din totalul modelelor de varianță și variația calității apei este în raport cu variația numărului de specii în conformitate cu numărul de indivizi ($R^2 > 0,8$ cu indicele Menhinick și $R^2 > 0,4$ cu Margalef index) și este influențat de corelația puternică ($R^2 > 0,8$) cu CBO₅, COD, materii solide în suspensie S, N-NH₄ și N-NO₂. Factorul-2 explică 15,32% din totalul modelelor de varianță și variația calității apei este în raport cu variația densității populației de macronevertebrate și componența populației de efemeroptere ($R^2 > 0,4$ atât pentru densitate, cât și pentru indicele MAS), principalele influențe fiind legate cu fosforul total ($R^2 > 0,8$). Factorul-3 explică 12,90% din variația totală, fiind puternic corelat invers ($R^2 > 0,8$) cu indicele saprob (S) și influențat de oxigenul dizolvat (O₂D) ($R^2 = 0,8$).

În secțiunea 3, Factorul-1 explică 43,45% din variația totală și este într-o corelație puternică ($R^2 > 0,6$), cu toți indicii biologici și de diversitate și cu indicele saprob, în timp ce Factorul-2 explică 17,64% din variația totală și este puternic corelat ($R^2 = 0,8$) cu densitatea. Parametrii fizico-chimici cu influență principală sunt CBO₅ și N-NO₂ ($R^2 > 0,6$) pentru factorul-1 și fosfor total, pH-ul și materii totale în suspensie ($R^2 > 0,6$) pentru factorul-2.

1.4. Analiza statisticilor descriptive și a corelației bivariante

Analiza statisticilor descriptive și a corelației bivariante a fost realizată utilizând programul SPSS 20 [27]. Pentru a vizualiza variațiile sezoniere în raport cu locațiile de prelevare a probelor a fost utilizat software-ul ArcGIS 10 [28]. Astfel, tabelul de date corespunzătoare indicatorilor biologici și parametrilor fizico-chimici a fost formatat pentru prelucrarea geostatistică și importate în ArcGIS. Georeferențierea stratului creat și harta de bază au fost realizate în WGS Sistem de proiecție Web_Mercator_Auxiliary_Sphere(1984). Graficele au fost generate și editate cu opțiunile funcției Chart din meniul simbolicii asociat proprietăților stratului de date, imaginile finale fiind prelucrate pentru o vizualizare optimă.

Luând în considerare fiecare secțiune, analiza de corelație bivariată a fost realizată ținându-se cont de corelațiile dintre parametrii fizico-chimici și dintre indicii biologici și parametrii fizico-chimici. Același grup de parametri puternic corelați (COD, CBO₅, suspensii

solide, N-NH₄, N-NO₂), poate fi observat în secțiunea 1 și secțiunea 2 atrăgând atenția la o sursă comună.

Corelațiile sunt complet schimbate în secțiunea 3, caz în care sunt înregistrate alte trei perechi puternic corelate: O₂D și N-NO₂, CBO₅ și pH-ul, solidele în suspensie și N-NH₄. Corelații clare între parametri fizico-chimici și indicii biologici, pot fi observate în toate cele trei secțiuni. În secțiunea 1, densitatea și indicii de diversitate sunt cel mai puternic corelați cu O₂ dizolvat și materiile în suspensie, subliniind influența redusă a surselor antropice din zonă. La secțiunea 2 acest lucru a devenit mai important datorită acumulării de poluanți în aval și numărului mai mare de case, astfel, diversitatea și indicii de calitate fiind cel mai puternic corelați cu parametri fizico-chimici. În secțiunea 3, corelații puternice sunt înregistrate în toate cele trei grupe de indici, cel mai mult simțindu-se influența fosforului total.

1.5. Modelul de predicție

Având în vedere grupurile distincte ale variabilelor semnificative din fiecare factor și folosind coeficienții de regresie generați prin metoda PLSR, indicii biologici determinanți pot fi preziși în funcție de proprietățile parametrilor fizico-chimici în cazul fiecărei secțiuni. Numai modelul de variabile Y din secțiunea 3 poate fi pe deplin prezis, în acest caz toți indicii biologici care fac parte dintr-un grup distinct sunt în puternică corelație cu factorul de care aparțin. Exactitatea modelului poate fi explicată prin faptul că în secțiunea 3 sunt mai multe surse antropice de poluare decât în secțiunea 1 și secțiunea 2, caz în care schimbarea parametrilor fizico-chimici este dată, în principal, de evenimente naturale și mai puțin de activitățile umane. Impactul inundațiilor sezoniere poate fi observat, de asemenea, prin intermediul corelației ridicate dintre parametrul materii solide în suspensie și parametrii reprezentând consumul de oxigen (CBO₅ și COD) și azotul din azotiți (N-NO₂) determinați în secțiunea 1 și secțiunea 2, în timp ce în secțiunea a 3 corelația este îndreptată spre fosforul total, evidențiind o nouă sursă pentru materiale în suspensie.

1.6. Variația sezonieră

În scopul de a analiza variația sezonieră a calității apei, o analiză de corelație bivariată a fost realizată luând în considerare fiecare sezon de prelevare a probelor. Analizând tabelul coeficienților de corelație se poate trage concluzia că indicele Margalef (D₁) este bine reprezentat în toate cele trei sezoane, în timp ce densitatea (D) are un maxim de corelare cu parametrii fizico-chimici în timpul verii (iulie), și indicele MAS în timpul toamnei (septembrie).

1.7. Concluzii

În toate cele trei secțiuni analizate, calitatea apei a fost încadrată în clasa I sau clasa a IIa, pentru toți parametrii fizico-chimici și pentru indicii saprob. Gradul redus de poluare a fost confirmat de indicii biologici, valorile lor indicând un nivel ridicat în diversitatea populației de macronevertebrate. Cea mai importantă depreciere a valorilor s-a înregistrat în secțiunile 1 și 2, din cauza unor evenimente naturale sezoniere (precipitații abundente). Acumularea de la Poiana Uzului influențează atât parametrii fizico-chimici, cât și indicii biologici, îmbunătățind valorile modificate de inundații în amonte. În același timp, în secțiunea 3, se înregistrează o ușoară depreciere a valorilor determinate, în comparație cu secțiunile 1 și 2, din cauza mai multor surse de poluare din zonă. Concluzia din statistica descriptivă este confirmată de corelații ridicate între parametrii materii solide în suspensie și parametri reprezentând oxigen consumat (CBO_5 și COD) și azot din nitriți ($N-NO_2$) în secțiunile situate în amonte de lacul Poiana Uzului, în timp ce în secțiunea 3 corelația s-a mutat la fosforul total, evidențiind o nouă sursă pentru materiile solide în suspensie.

Creșterea influenței antropice de-a lungul râului poate fi urmărită prin analiza coeficienților de corelație dintre parametrii fizico-chimici și biologici. Corelații puternice s-au înregistrat în toate cele trei grupe de indici, parametrul cu cea mai puternică influență fiind fosforul total. Modelele factoriale generate folosind algoritmul PLSR susțin observațiile, procente gradelor de explicație fiind de 30,14% din variația totală în secțiunea 1, 47,03% în secțiunea 2 și 61,09% în secțiunea 3.

Doi factori au fost luați în considerare în secțiunea 1, explicând 9,87% și respectiv 20,27%, din variația totală; trei factori în secțiunea 2, explicând 18,81%, 15,32% și 12,90% din variația totală și doi factori din secțiunea 3, cu 43,45% și respectiv 17,64%. În toate cele trei modele generate, se înregistrează corelații puternice între factori și grupuri distincte ale indicilor biologici și influențarea parametrilor fizico-chimici de către aceștia. Prin urmare, modelul de predicție a fost construit pentru a determina indicii biologici în raport cu parametrii fizico-chimici în cazul fiecărei secțiuni luând în considerare grupurile distincte ale variabilelor semnificative de la fiecare factor și folosind coeficienții de regresie generați prin metoda PLSR. Un model de predicție completă a fost generat numai în secțiunea 3, în acest caz toți indicatorii biologici fiind o parte dintr-un grup distinct în strânsă corelare cu factorii din care fac parte. Exactitatea modelului poate fi explicată prin faptul că în secțiunea 3 sunt mai multe surse antropice de poluare decât în secțiunea 1 și secțiunea 2, caz în care schimbarea parametrilor fizico-chimici este dată, în principal, de evenimente naturale și mai

puțin de activitățile umane. Se poate concluziona că precizia modelului de predicție este îmbunătățită în cazul în care apar influențe antropogene.

Algoritmul PLSR s-a dovedit a fi o metoda eficientă de modelare pentru calitatea apei, fiind capabil să se înregistreze variații fine în valori și în corelații între parametri fizico-chimici și indicii biologici. Dacă am fi folosit numai analiza descriptivă, variațiile fine și corelațiile ar fi rămas neexaminată din cauza faptului că, per ansamblu, starea ecologică spațială și sezonieră a apei evaluate este una foarte bună (clasa I sau a II a de calitate), în conformitate cu standardele naționale.

2. Variația stării ecologice a apelor din Bazinul Hidrografic Siret în funcție de tipologia abiotică

Conform DCA, apele de suprafață dintr-un bazin hidrografic trebuie să se diferențieze după tipul lor. În acest scop, s-a realizat o clasificare a cursurilor de apă în funcție de tipologia lor abiotică. Ca urmare a acestei clasificări, la nivel național s-au delimitat 20 de tipologii. Din cele 20 de tipuri de cursuri de apă, în bazinul hidrografic al râului Siret se întâlnesc 12 tipologii. În studiul de față s-au luat în considerare și s-au analizat datele obținute din analiza a 73 secțiuni de râu ce fac parte din 9 cele mai reprezentative tipologii abiotice pentru bazinul hidrografic Siret, pe o perioadă de 3 ani, între 2011 și 2013 [8, 21].

2.1. Tipologia râurilor din Bazinul Hidrografic Siret

Pe baza criteriilor stabilite în Planul național de monitoring, corelat cu tipurile de ihtiofaună definite de academicianul Bănărescu în 1964, pentru spațiul hidrografic Siret au fost diferențiate 12 tipologii abiotice [8, 29].

În studiul de față au fost analizate cele mai reprezentative 9 tipologii din totalul celor stabilite pentru spațiul hidrografic Siret.

2.2. Descrierea secțiunilor

Au fost analizate 73 secțiuni ce fac parte din 9 tipologii diferite: RO 01, RO 02, RO 03, RO 04, RO 05, RO 08, RO 10*, RO 11* și RO 16, pe o perioadă de trei ani (2011, 2012 și 2013) [21].

În **tipologia RO 01** se încadrează cursurile de apă din zona montană, piemontană și de podișuri înalte, cu o geologie de natură silicioasă, calcaroasă sau organică și o structură litologică formată din stânci, bolovăniș și pietriș. Panta este de 20-200%, altitudinea depășește 500m. Precipitațiile medii anuale sunt cuprinse între 600-1400mm/an. Din această tipologie au fost analizate 34 secțiuni.

În **tipologia RO 02** intră cursurile de apă din zona piemontană sau de podișuri înalte. Structura geologică este de natură silicioasă sau calcaroasă, iar structura litologică este reprezentată de pietriș și bolovăniș. Panta este de 3-20%, altitudinea depășește 500m. Precipitațiile medii anuale sunt cuprinse între 600-800mm/an. Din aceasta tipologie au fost analizate 6 secțiuni.

În **tipologia RO 03** se încadrează cursurile de apă din depresiuni intramontane. Structura geologică este de natură silicioasă, calcaroasă sau organică, iar structura litologică este formată din nisip, pietriș și bolovaniș. Panta este de 1-3%. Altitudinea depășește 500m. Precipitațiile medii anuale sunt de 600-800mm/an. Din această tipologie a fost analizată 1 secțiune.

În **tipologia RO 04** intră cursuri de apă ce se găsesc în zona de deal sau de podiș. Structura geologică este de natură silicioasă, calcaroasă sau organică, iar structura litologică este formată din nisip și pietriș. Panta este de 1-30%. Altitudinea este cuprinsă între 200m și 500m. Precipitațiile medii anuale sunt de 500-700mm/an. Din această tipologie au fost analizate 2 secțiuni.

Tipologia RO 05 este reprezentată de cursuri de apă ce se găsesc în zona de deal și de podiș, cu structură geologică silicioasă, calcaroasă sau organică, structura litologică din nisip și pietriș, cu panta de 0.5-20%, altitudinea de 200-500m și precipitații de 500-700mm/an. Din această tipologie au fost analizate 13 secțiuni.

Tipologia RO 08 este reprezentată de cursuri de apă din zona de câmpie, cu structură geologică silicioasă, calcaroasă sau organică, structura litologică din nisip și mъл, cu panta de 0.5-5%, altitudinea sub 200m și precipitații de 400-600mm/an. Din această tipologie au fost analizate 5 secțiuni.

Tipologia RO 10* este reprezentată de cursuri de apă din zona de câmpie, cu structură geologică silicioasă, calcaroasă sau organică, structura litologică din nisip, mъл sau argila, cu panta de 0.5-5%, altitudinea sub 200m și precipitații de 400-600mm/an. Din această tipologie au fost analizate 4 secțiuni.

Tipologia RO 11* este reprezentată de cursuri de apă din zone umede de câmpie, cu structură geologică silicioasă, calcaroasă sau organică, structura litologică din nisip, mъл sau argila, cu panta sub 1%, altitudinea sub 200m și precipitații de 400-600mm/an. Din această tipologie au fost analizate 3 secțiuni.

Tipologia RO 16 este reprezentată de cursuri de apă influențate, din punct de vedere calitativ, de cauze naturale. În cazul de față este vorba de râuri cu un conținut ridicat de săruri. Din această tipologie au fost analizate 5 secțiuni [21].

2.3. Analiza statistică a similarității

Similaritățile dintre secțiunile studiate au fost analizate folosind Agglomerative Hierarchical Clustering (AHC), luând în considerare parametri fizico-chimici, indicii biologici și variația sezonieră a acestora [26].

Secțiunile de râu au fost descrise din punct de vedere biotic (macronevertebrate) și fizico-chimic. Analiza cluster a determinat constituirea unor serii de comunități biotice caracteristice, care se găsesc în anumite condiții de mediu, natural, precum și în condiții de mediu ce au suportat influența umană.

Utilizarea tehnicilor de grupare multiplă poate fi un avantaj pentru a trage concluzii mai simple și robuste în ceea ce privește clasificarea ecologică a siturilor râurilor [30].

Tipologia RO 01. Am folosit analiza cluster pentru a identifica grupurile de secțiuni care împărtășesc caracteristici comune, biologice sau chimice.

În ceea ce privește indexul multimeric, în tipologia RO 01 toate secțiunile arată aproximativ 40% similitudine. Se disting trei grupuri de secțiuni care au similitudini cu 53%, 57% și 70%. În cadrul acestor grupuri sunt secțiuni cu similaritate mai mare de 90%.

Din punct de vedere chimic, gradul de similitudine pentru secțiunile din tipologia RO 01 este mai mare de 40%.

Există trei grupe de secțiuni cu similaritatea de 50%, 52% și 53%. Similaritatea între secțiuni este mai mică pentru parametri chimici decât pentru indexul multimeric.

Tipologia RO 02. În tipologia RO 02, în ceea ce privește indexul multimeric, cele cinci secțiuni sunt asociate în două grupe, cu similaritate ridicată: 67% și 73%. Cu toate acestea, o secțiune este diferită de celelalte patru, cu o similitudine scăzută: 30%.

Din punct de vedere chimic, gradul de similitudine a celor cinci secțiuni este de 40%. Există două grupuri, cu un grad de similaritate de 45% și 50%.

Tipologia RO 03. Tipologia RO 03 are doar o singură secțiune. După cum se observă, variația indicelui multimeric în perioada analizată este scăzută. O valoare mică a IM a fost înregistrată doar în luna martie a anului 2011.

Variația parametrilor chimici este mai mare decât variația indicelui multimeric, în special a compușilor azotului.

Tipologia RO 04. Tipologia RO 04 are două secțiuni. Variația indicelui multimeric în cei trei ani, în cele două secțiuni este relativ scăzută.

Indicele multimeric variază între 0,469 în aprilie 2011 la Dolhești și 0,866 în septembrie 2013, la Vorniceni.

În Dolhești, variația parametrilor chimici este relativ ridicată, în special pentru compușii cu azot, fosfor și consumul biochimic de oxigen. La fel s-a observat și în secțiunea Vorniceni.

Tipologia RO 05. Tipologia RO 05 are 13 secțiuni. În ceea ce privește indicele multimetric, cele treisprezece secțiuni din tipologia RO 05 prezintă o asemănare de 40%.

Se disting trei grupuri de secțiuni, care au similitudini de 48%, 53% și 67%. În cadrul acestor grupe sunt secțiuni cu similaritate mai mare de 80%.

Din punct de vedere al parametrilor chimici, gradul de similitudine între cele treisprezece secțiuni este mai mare de 40%.

Există trei grupe de secțiuni cu similaritatea de 49%, 56% și 57%. La fel ca și în celelalte tipologii, similitudinea între secțiuni este mai mică pentru parametrii chimici decât pentru indicele multimetric.

Tipologia RO 08. Tipologia RO 08 are cinci secțiuni. În tipologia RO 08, în ceea ce privește indicele multimetric, cele cinci secțiuni sunt asociate în două grupe cu similitudini de 53% și 57%.

Din punct de vedere chimic, cele cinci secțiuni au un grad de similitudine de 41%. Se evidențiază două grupuri cu similaritate de peste 50%.

Tipologia RO 10*. Tipologia RO 10* are patru secțiuni. Variația indicelui multimetric în cele patru secțiuni ale tipologiei RO 10* este relativ scăzută.

În toate secțiunile tipologiei RO 10*, variația parametrilor chimici este mai mare, în special pentru compușii cu azot, fosfor și pentru consumul biochimic de oxigen.

Tipologia RO 11*. Tipologia RO 11* are trei secțiuni. În tipologia RO 11*, variația indicelui multimetric este relativ scăzută în toate cele trei secțiuni.

Ca și în cazul celorlalte tipologii, compușii cu azot, fosfor și consumul biochimic de oxigen au o mai mare variație în toate cele trei secțiuni din tipologia RO 11*.

Tipologie RO 16. Tipologie RO 16 are cinci secțiuni. În tipologia RO 16, gradul de similitudine între cele cinci secțiuni este de peste 30%, în ceea ce privește indicele multimetric.

Se disting două grupuri cu similaritate de 47% și 67%.

Din punct de vedere chimic, similitudinea între secțiuni este de peste 40%. Există două grupuri cu asemănări de peste 50%.

2.4. Concluzii

În cele nouă tipologii, gradul de similitudine între secțiuni, atât în ceea ce privește indicele multimetric, cât și parametrii chimici, este de 30-40%. Chiar dacă, în ceea ce privește structura abiotică a secțiunilor din fiecare tipologie, acestea sunt similare, ele sunt asociate în grupuri cu similaritate mai mare bazată pe prezența/absența, dimensiunea și tipul surselor de poluare.

În tipologia RO 01, care este situată în munți, cu surse de poluare puține, sunt mai multe secțiuni cu mare și foarte mare similitudine. Pe măsură ce numărul și tipul surselor de poluare crește, gradul de similitudine scade ușor în celelalte tipologii. Similaritatea între secțiuni este mai mică pentru parametrii chimici decât pentru indexul multimetric din cauza stabilității mai mari a comunităților de organisme acvatice față de structura chimică a apei. Tipologia RO 16 include două râuri cu conținut crescut natural de săruri, dar cu structuri abiotice variate. Prin urmare, din punctul de vedere al parametrilor chimici, similaritatea este mai mare între secțiunile aceluiași râu. În ceea ce privește indexul multimetric, similitudinea cea mai mare apare între secțiuni cu structură abiotică similară. Noi credem că o caracterizare corectă a calității apei unei secțiuni de râu pe baza similarității, tipologia ar trebui să ia în considerare nu numai structura abiotică, dar, de asemenea, și natura și amploarea surselor de poluare.

3. Bioremedierea apelor încărcate cu produși farmaceutici: Venlafaxine

Produsele farmaceutice sunt substanțe biologic active și persistente, care au fost recunoscute ca o amenințare continuă la adresa stabilității mediului [12]. Ca urmare a prescripțiilor medicale tot mai frecvente și a consumului de medicamente, produsele farmaceutice și metaboliții acestora au fost detectate în toate compartimentele de mediu [31]. Ratele de degradare lentă a produselor farmaceutice, emisiile constante și ineficiența stațiilor de tratare a apelor reziduale cauzează o prezență continuă a produselor farmaceutice în mediul acvatic [32].

Produsele farmaceutice sunt unul dintre grupurile cele mai relevante ale substanțelor din ecosistemele acvatice, datorită utilizării universale, proprietăților lor fizico-chimice și modului de acțiune cunoscut în organismele acvatice la concentrații scăzute. După administrare, cele mai multe medicamente și produșii lor de transformare rămân în ape într-o anumită măsură, și, din stațiile de tratare a apelor uzate, intră în mediul acvatic în cantități considerabile [33].

Astăzi, prezența produselor farmaceutice în mediu este raportată la nivel mondial. Mai mult decât atât, noile date privind sursele, evoluția și efectele produselor farmaceutice asupra mediului, par să indice posibilitatea unui impact negativ asupra diferitelor ecosisteme și implică o amenințare pentru sănătatea publică. Pentru această ipoteză, datele de la testele de eco-toxicitate acută și cronică asupra speciilor care aparțin diferitelor niveluri trofice, cum ar fi bacterii, alge, crustacee și pești, printre altele, ilustrează mai multe efecte adverse pe care expunerea mediului la concentrațiile măsurate ale acestor contaminanți le pot avea [12]. Există un risc pentru efecte acute și cronice în mediul acvatic la eliberarea de produse farmaceutice în apă. Unele dintre aceste medicamente provoacă tulburări endocrine, care sunt dăunătoare pentru întregul ecosistem acvatic la concentrații medii [31]. Produsele farmaceutice pot ajunge în mediul acvatic fie prin evacuarea directă din stațiile de tratare a apelor uzate de la companiile producătoare, fie prin descărcarea indirectă a apelor din stațiile de epurare a apelor reziduale (orășenesti), tratarea apelor reziduale din industria farmaceutică și prin intermediul excrețiilor umane în apele uzate menajere, urmată de îndepărtarea insuficientă din stațiile de tratare [32]. Produsele farmaceutice nu apar ca substanțe izolate pure într-un compartiment de mediu. Deoarece o gamă largă de substanțe diferite sunt utilizate simultan la om, în orice domeniu dat, produsele farmaceutice sunt prezente sub formă de combinații în mediul înconjurător [31].

Pe parcursul ultimului deceniu a existat o creștere semnificativă a cercetărilor în domeniu, aceasta concentrându-se pe eliminarea produselor farmaceutice din apele uzate; aceste cercetări dezvăluie faptul că cele mai frecvent disponibile opțiuni de tratament (cum ar fi floculare, filtrare, nămolul activat, clorinare) nu sunt eficiente în eliminarea acestor compuși [11]. Medicamentele psihiatrice sunt unul dintre grupurile terapeutice cu cea mai mare frecvență de detectare, deși cu concentrații scăzute. Dintre acestea, carbamazepina, venlafaxinul, lorazepamul și citalopramul au fost nominalizați ca fiind cei mai reprezentativi compuși [13].

Am ales să lucrăm cu venlafaxine deoarece venlafaxinul și metaboliții săi nu au fost practic îndepărtați în stațiile de tratare a apelor uzate [14]. Cu actualul tip de capacitate de tratare a produselor farmaceutice, îndepărtarea este limitată, în funcție de concentrația influentului și de configurația reactorului biologic [34]. Atomii de carbon activ (AC) sunt cele mai frecvent utilizate produse pentru îndepărtarea produșilor farmaceutici din apele uzate [11, 35]. Tehnologiile de tratare aplicate în stațiile de epurare convenționale au fost raportate ca fiind insuficiente pentru îndepărtarea mai multor compuși farmaceutici din apele

uzate, care rezultă în descărcarea lor continuă în apele de suprafață la concentrații care ating 1 microgram pe litru [36-40]. În apele reziduale municipale, compușii antidepressivi prezenți în concentrațiile cele mai mari au fost venlafaxinul și două produse de degradare ale sale, O-venlafaxine și N-demetilvenlafaxine. Ratele de îndepărtare a analiților țintă într-o stație de tratare a apelor uzate au fost de aproximativ 40%. Acești compuși au persistat în probele de apă de râu colectate de la site-uri de până la mai mulți kilometri în aval de evacuările din stații [14]. Metoda tratării cu UV/H₂O₂ este o tehnologie bine stabilită și utilizată timp de aproximativ un deceniu [41, 42]. Eficacitatea UV/H₂O₂ a fost demonstrată pentru mai multe clase de produși farmaceutici, pesticide, compuși industriali etc. [43-45]. Un dezavantaj major al procesului UV / H₂O₂ este cererea mare de energie [46].

Am ales să lucrăm cu alge marine brune datorită structurii pereților celulari ai acestora, care conțin, în general, trei componente: celuloză (ca suport structural), acid alginic, polimeri (de exemplu, acid manuronic și acid guluronic) complexati cu metale ușoare, cum ar fi sodiu, potasiu, magneziu și calciu, și polizaharide. Acești compuși conțin grupe funcționale, cum ar fi amino, carboxil, sulfat și hidroxil, care joacă un rol important în bioadsorbție [46].

Scopul acestui studiu este determinarea capacității de adsorbție a algei *Saccorhiza sp.* pentru venlafaxine în soluții apoase și pentru a vedea dacă această algă este adecvată pentru a fi utilizată în bioremedierea apelor poluate cu venlafaxine. Cu toate că există studii în ceea ce privește remedierea apelor poluate cu produse farmaceutice, nu au fost efectuate studii asupra capacității de adsorbție a algei *Saccorhiza sp.* pentru venlafaxine [11, 36, 46-49].

3.1. Cinetica adsorbției

Pentru a determina timpul necesar pentru stabilirea echilibrului între venlafaxine și alge, am pregătit 1l soluție de venlafaxine cu o concentrație de 2000μg/l. Din această soluție am luat o probă pentru a măsura concentrația inițială. După aceea, soluția a fost amestecată cu 500 mg de alge și agitată timp de 2 ore. Pe parcursul diferitelor intervale de timp (2,4,6,8,10,15,20,30,40,50,60,90,120 și 150 min) am luat probe din această soluție. Fiecare probă a fost centrifugată timp de 10 min la 9000rpm. Concentrația rămasă de produs farmaceutic în faza apoasă a fost determinată utilizând HPLC-FLD. Ajustările datelor experimentale la modele cinetice de pseudo-ordin unu (ec. (7)) și pseudo-ordin doi (ec. (8)), [50] au fost realizate cu ajutorul programului ORIGIN, versiunea 9.0.

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (7)$$

$$q_t = \frac{q_e(1 - e^{-k_1 t})}{1 + q_e k_2 t} \quad (8)$$

Unde t (min) este timpul de contact adsorbant/soluție, q_t (mg g^{-1}) este cantitatea de substanță dizolvată adsorbită de către unitatea de masă de adsorbant la momentul t , q_e ($\text{g}^{-1} \text{mg}$) este cantitatea adsorbită de solut când echilibrul este atins și k_1 (min^{-1}) și k_2 ($\text{mg g}^{-1} \text{min}$) sunt constante de viteză pentru modelele de pseudo-ordin unu, respectiv pseudo-ordin doi.

Timpul necesar pentru a atinge echilibrul a fost de 30 de minute. Datele experimentale sunt cel mai bine descrise de modelul de pseudo-ordin doi. Rezultatele obținute pentru cinetica de adsorbție a venlafaxinului pe alga arată că *Saccorhiza sp.* este adecvată pentru tratarea apei, deoarece echilibrul este atins rapid.

Același timp de echilibru a fost atins pentru venlafaxine în experimente pe carbon sub formă de praf PS800-150, iar timpul necesar pentru a atinge echilibrul în experimentele pe carbon sub formă de pulbere PBFG4 a fost de 60 minute în experimentele făcute de V. Calisto et. al [11]. Datele experimentale sunt cel mai bine descrise de modelul de pseudo-ordin doi pentru PS800-150 și de modelul cinetic pseudo-ordin unu pentru PBFG4 [11].

3.2. Influența pH-ului

Este cunoscut faptul că pH-ul poate influența capacitatea de adsorbție. Cu toate acestea, procesul poate rezulta într-un domeniu larg de pH. Prin urmare, am investigat influența pH-ului asupra capacității de adsorbție a algelor pentru venlafaxine. Influența pH-ului a fost studiată prin experimente pe loturi de adsorbție, într-un interval de pH între 6 și 9. Experimentele au fost realizate cu 1 g/l concentrația inițială algală și cu concentrația inițială de venlafaxine de $2000 \mu\text{g/l}$. pH-ul a fost ajustat folosind HCl 0,1 mol/l sau NaOH 0,1 mol/l. pH-ul rezultat a fost măsurat folosind analizorul multi-parametru Consort 862 cu microelectrozi de sticlă.

Cantitatea de venlafaxine îndepărtată din probele cu pH diferit a fost foarte asemănătoare (figura 6.28.), între 0,1 și 0,17 mg / g, astfel încât putem spune ca pH-ul nu afectează capacitatea de adsorbție a algelor.

3.3. Echilibrul adsorbției

Soluțiile de venlafaxine cu concentrații diferite au fost agitate cu alge pentru timpul necesar pentru atingerea echilibrului (2h). Concentrația de venlafaxine a variat între 2,2 mg/l și 8,7 mg/l, iar masa de alge utilizată a fost de 250 mg. Probele au fost centrifugate timp de 10 min la 9000 rot/min.

Ajustările datelor experimentale pentru cele două modele de izoterme neliniare utilizate în mod obișnuit pentru a descrie procesul de adsorbție, și anume Langmuir (ec. (9))

[51] și Freundlich (ec. (10)) [52], au fost realizate utilizând programul ORIGIN, versiunea 9.0.

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (9)$$

$$q_e = K_F C_e^{1/N} \quad (10)$$

Unde q_e este cantitatea de substanță dizolvată adsorbită la echilibru (mg g^{-1}), C_e este cantitatea de substanță dizolvată în faza apoasă la echilibru (mg L^{-1}), q_m este capacitatea maximă de adsorbție Langmuir (mg g^{-1}) și k_L (L mg^{-1}) coeficientul de afinitate Langmuir, K_F este constanta de adsorbție Freundlich ($\text{mg g}^{-1} (\text{mg L}^{-1})^{-N}$), iar $1/N$ este gradul de neliniaritate.

Datele experimentale sunt cel mai bine descrise de modelul Langmuir. *Saccorhiza sp.* are un coeficient de adsorbție ridicată (0.39 mg/g).

În experimentele lor, V. Calisto et. al., au utilizat ca adsorbanți diverse carburi sub formă de pulberi. Pentru venlafaxine au obținut cel mai mic coeficient de adsorbție, comparativ cu alte produse farmaceutice [11].

3.4. Concluzii

În urma experimentelor, am concluzionat că *Sacciorhiza sp.* este adecvată pentru tratarea apelor impurificate cu venlafaxine, deoarece echilibrul este atins rapid, timpul necesar pentru acest lucru fiind de 30 de minute.

Datele experimentale pentru cinetică sunt cel mai bine descrise de modelul cinetic de pseudo-ordin doi și pentru echilibrul de modelul Langmuir.

pH-ul nu afectează în mod semnificativ capacitatea algelor de îndepărtare a venlafaxinului în intervalul de pH de la 6 la 9.

Saccorhiza sp. prezintă o capacitate maximă de adsorbție pentru venlafaxine de $0,39 \text{ mg/g}$ și procente de îndepărtare cuprinse între 56% și 60%, rezultat diferit de cel obținut de V. Calisto et. al. [11], care au publicat valori diferite, dar folosind doi atomi de carbon sub formă de praf și de pulbere.

Pentru că *Saccorhiza sp.* este o algă marină ce se găsește pe scară largă și este ușor și ieftin pentru a o obține, acesta este un bun candidat pentru utilizarea în bioremedierea apei contaminate cu venlafaxine.

DISCUȚII

În momentul în care s-a conștientizat faptul că dezvoltarea activităților umane determină deteriorarea gravă a mediului înconjurător, oamenii de știință au realizat și implementat programe de monitoring global.

În contextul dezvoltării durabile, un loc important în protecția calității mediului îl are monitoringul apelor, pentru că a devenit tot mai evident faptul că apa reprezintă nu doar o resursă pentru viață și industrie, dar este și un vector de propagare a poluării la nivel local și planetar.

În momentul de față, activitatea de gospodărire a apelor are ca obiectiv principal determinarea și îmbunătățirea calității apelor. Au fost dezvoltate modalități de monitoring, iar în cadrul acestora biomonitoringul ocupă un loc important [53].

În acest context, în aceasta teză de doctorat am analizat calitatea apei de suprafață din Bazinul Hidrografic Siret pe baza macronevertebratelor acvatice și a parametrilor fizico-chimici generali, cu rol de suport pentru elementele biologice.

Calitatea apei a fost stabilită prin calcularea unor indici biologici. Influența antropică a fost analizată prin stabilirea corelațiilor dintre parametrii fizico-chimici și cei biologici.

Hering și colab., în 2006, au arătat că unul din principalii stresori care afectează râurile este poluarea organică, lucru confirmat și de noi prin demonstrarea faptului că parametrul cu cea mai puternică influență asupra macronevertebratelor acvatice este fosforul total [54].

Există numeroase studii de biomonitorizare a calității apelor pe baza macronevertebratelor acvatice [2, 55-57], totuși, în literatura de specialitate nu am găsit referințe cu privire la dezvoltarea unui model prin care să se prezică evoluția comunităților de macronevertebrate acvatice în funcție de modificările parametrilor fizico-chimici ai apei.

Singurul model de predicție pe care l-am putut identifica este modelul RIVPACS, dezvoltat de Wright și colab. [58] în Marea Britanie și îmbunătățit de Simpson și Norris [59], însă acest model are la bază comparația dintre condițiile biotice din secțiunile analizate cu condițiile biotice din secțiunile de referință, considerate a fi neinfluențate antropic.

În modelul dezvoltat de noi în acest studiu, am stabilit corelațiile dintre diverși factori chimici și grupuri de indici biologici, pe baza cărora am construit un model de predicție a evoluției indicilor biologici calculați pe baza macronevertebratelor în funcție de modificările parametrilor chimici ai apei.

Din analiza rezultatelor obținute am constatat că acest model nu poate fi aplicat în secțiunile de râu naturale, ci doar în secțiunile în care apar modificări de natură antropică. În râurile naturale, modelul nostru explică doar 9,87-20,27% din variația totală a indicilor biologici, pe când în râurile cu influență antropică, variația totală este explicată în proporție de 43,45%.

Pentru că există un număr mare de râuri care trebuie analizate din punct de vedere al calității apei, iar mijloacele de a face acest lucru sunt limitate și timpul ar fi insuficient, râurile au fost clasificate în funcție de structura abiotică, stabilindu-se așa numitele tipologii abiotice ale râurilor. Se analizează o parte din secțiunile de râu, iar calitatea râurilor neanalizate este satabilită prin extrapolare în râurile care fac parte din aceeași tipologie abiotică. Pentru că în literatura de specialitate nu am găsit referințe cu privire la acest subiect, pentru a vedea dacă această extrapolare este corectă, am analizat similaritatea stării ecologice a apelor în diferite tipologii abiotice.

Rezultatele obținute de noi au arătat că, dacă în râurile naturale această similaritate este ridicată, putând depăși un procent de 90%, în râurile în care apar influențe antropice similaritatea scade pe măsură ce sursele de poluare sunt mai mari și mai diversificate din punct de vedere al naturii poluanților.

Studii recente au indicat prezența în apele de suprafață, în cantități din ce în ce mai mari, a produșilor farmaceutici [14, 60], dar și faptul că aceștia au efecte negetive asupra mediului acvatic [12, 31, 32].

După ce s-a constatat că stațiile clasice de tratare a apelor uzate sunt ineficiente în procesul de îndepărtare a produșilor farmaceutici din ape, în ultimul deceniu s-au intensificat cercetările cu privire la metodele de eliminare a acestor produși din apele impurificate.

Cruz-Morato și colab., în 2014, au studiat eficiența îndepărtării produșilor farmaceutici din apele impurificate cu ajutorul fungilor [61]. Din cei 52 de produși utilizați în experiment, 48 au fost parțial sau complet îndepărtați. Totuși, procesul de remediere are o durată foarte lungă, remedierea apelor realizându-se abia după 8 zile.

În 2015, Catala și colab., au efectuat experimente de remediere a apelor impurificate cu produși farmaceutici cu ajutorul tratamentului photo-Fenton [62]. În urma experimentelor, concentrațiile produșilor au scăzut sub limita de detecție, totuși, nu s-a reușit și eliminarea toxicității apei. Ba mai mult, în unele cazuri ea a crescut din cauza produșilor de reacție utilizați, în special a peroxizilor.

Tot în 2015, Calisto și colab. au condus experimente de îndepărtare a produșilor farmaceutici din ape cu ajutorul a două forme de carbon, una praf și una pulbere [11]. Au constatat că metoda este eficientă numai pentru o formă de carbon utilizată.

Pentru că algele marine au fost utilizate cu succes în bioremedierea apelor încărcate cu metale grele și pentru că sunt un material ieftin și ușor de procurat, am ales să le utilizăm în experimente de bioremediere a apelor impurificate cu produși farmaceutici. Am ales alga *Saccorhiza sp.* pentru că a fost ușor de procurat, ea fiind culeasă din zona de mal a oceanului Atlantic, în zona orașului Porto, Portugalia. Dintre totii produșii farmaceutici am ales venlafaxinul pentru că s-a dovedit a fi unul dintre produșii cel mai greu de îndepărtat din ape [36]. Rezultatele obținute în urma experimentelor noastre au arătat că alga *Saccorhiza sp.* are o capacitate de adsorbție ridicată pentru venlafaxine (0,39mg/g), iar procentele de îndepărtare a venlafaxinului din apă au fost cuprinse între 56% și 60%.

Recomandări și propuneri rezultate în urma studiului

Propunem biomonitorizarea permanentă a apelor de suprafață, deoarece condițiile fizico-chimice ale apelor sunt în permanentă modificare.

Recomandăm dezvoltarea unor noi indici biologici multimetriici, care să țină cont de influențele factorilor chimici și care să reflecte cât mai bine starea ecologică a apelor.

Pentru caracterizarea stării ecologice a apelor de suprafață prin extrapolare, recomandăm să se țină cont nu numai de tipologia abiotică a râurilor, ci și de natura, numărul și mărimea surselor de poluare.

Considerăm că este imperios necesar să se continue studiile de bioremediere a apelor impurificate cu produși farmaceutici, precum și dezvoltarea și comercializarea unor produse care să ajute la eficientizarea stațiilor clasice de tratare a apelor uzate.

CONCLUZII GENERALE

1. Concluzii privind caracterul original al tezei de doctorat

În prezenta teza de doctorat am urmărit evoluția calității apelor de suprafață (râuri) din Spatiul Hidrografic Siret, pe o perioadă de 6 ani. A fost analizat un număr de 73 de secțiuni de râu ce fac parte din 9 tipologii abiotice.

Stațiile de prelevare a probelor au fost stabilite în așa fel încât să cuprindă atât zone naturale, cât și zone influențate antropic, pentru a se putea identifica toate aspectele ce pot influența starea de calitate a apelor.

Calitatea apelor a fost analizată pe baza comunităților de macronevertebrate acvatice, dar au fost prelevate și analizate și probe pentru indicatorii fizico-chimici generali.

Probele de macronevertebrate au fost analizate și s-a întocmit o listă de specii pentru fiecare probă în parte. Macronevertebratele, în cea mai mare parte, au fost determinate până la nivel de specie, iar unele dintre ele până la nivel de gen. Utilizând aceste liste de specii, am calculat o serie de indici biologici, analitici, de diversitate și de calitate, considerați semnificativi în biomonitoringul apelor. Toate datele obținute au fost incluse într-o bază de date ce a fost utilizată în îndeplinirea obiectivelor propuse în prezenta lucrare.

Influența antropică a fost urmărită prin realizarea de corelații între parametrii fizico-chimici și cei biologici. A fost realizat un model de predicție a variabilelor biologice în funcție de parametrii fizico-chimici. Acest lucru s-a realizat folosind Partial Least Square Regresion.

Am calculat gradul de similaritate al secțiunilor ce fac parte din aceeași tipologie abiotică, atât din punct de vedere al parametrilor fizico-chimici, cât și din punct de vedere al indicatorilor biologici.

Pentru experimentele de bioadsorbție, am stabilit ca materialul biologic utilizat să fie alga marină brună *Saccorhiza sp.*, iar produsul de adsorbit să fie antidepresivul venlafaxine, în forma sa utilizată în experimentele de laborator de clorhidrat de venlafaxine. S-au efectuat experimente de echilibru, cinetică și de influență a pH-ului în laboratorul de la Grupo de Reação e Análises Químicas (GRAQ) din cadrul Instituto Superior de Engenharia do Porto. Rezultatele obținute au fost ajustate la modelele cinetice și de izoterme neliniare utilizate în mod obișnuit în procesele de adsorbție. Caracterul de originalitate constă în faptul că aceste experimente sunt primele efectuate în încercarea de a stabili capacitatea de bioadsorbție a algei brune *Saccorhiza sp.* în bioremedierea apelor impurificate cu produși farmaceutici, respectiv venlafaxine.

2. Concluzii privind îndeplinirea obiectivelor

2.1. Îndeplinirea obiectivelor principale

În ceea ce privește monitorizarea parametrilor biologici și fizico-chimici, în studiul de față am analizat compoziția taxonomică a comunităților de macronvertebrate acvatice din 73 de secțiuni de râu de pe tot teritoriul Bazinului Hidrografic Siret, pe o perioadă de 6 ani și am calculat un număr de 12 indici biologici. Pentru cele 73 de secțiuni de râu, valorile indicatorilor fizico-chimici au fost determinate de către colegii mei din Laboratoarele de calitate a apei și mi-au fost puse la dispoziție de colegii din cadrul Serviciului GMPRA din cadrul Administrației Bazinale de Apă Siret, cărora aș dori să le mulțumesc în mod deosebit pe aceasta cale.

Prelucrând datele obținute în urma analizei indicatorilor biologici și fizico-chimici din râul Uz, cu ajutorul algoritmului PLSR, am întocmit un model de predicție a evoluției indicatorilor biologici în funcție de variația parametrilor fizico-chimici.

În ceea ce privește bioadsorbția, în urma experimentelor de laborator, am stabilit că metoda de bioremediere a apelor impurificate cu venlafaxine cu ajutorul algei marine *Saccorhiza sp.* este adecvată scopului, deoarece alga utilizată are o capacitate de adsorbție relativ mare, iar procentul de îndepărtare este cuprins între 56-60%.

2.2. Îndeplinirea obiectivelor secundare

Cu ajutorul algoritmului PLSR am reușit să înregistrăm corelațiile dintre parametrii fizico-chimici și cei biologici.

Evaluarea calității apelor de suprafață s-a făcut analizând, pentru fiecare secțiune în parte, 10 parametri fizico-chimici (parametri generali) și calculând indici biologici pe baza rezultatelor obținute din analiza comunităților de macronevertebrate acvatice.

3. Concluzii privind direcțiile ulterioare de dezvoltare a cercetării

Pentru că râurile sunt sisteme active, în care apar permanent modificări ale condițiilor abiotice, ale structurii chimice a apei și ale comunităților de organisme acvatice, biomonitoringul trebuie să existe ca o acțiune permanentă și continuă, pentru a avea o privire de ansamblu asupra stării ecologice a apelor de suprafață.

Este necesară cercetarea și dezvoltarea unor indici multimetrici care să reflecte cât mai exact starea ecologică a apelor de suprafață și care să țină cont de toate influențele factorilor fizico-chimici asupra indicilor biologici.

Este necesară continuarea și extinderea cercetărilor atât în zona de lucru, cât și în alte zone.

Valorificarea rezultatelor trebuie realizată prin prezentarea lor administrației locale pentru elaborarea unor strategii de reconstrucție ecologică.

Utilizarea algelor marine în procesul de bioremediere a apelor impurificate cu produși farmaceutici este se află în stadiu incipient. Pentru că rezultatele obținute în experimentele noastre sunt foarte încurajatoare, este necesară extinderea cercetărilor în acest domeniu și pentru alți produși.

Valorificarea rezultatelor obținute în urma experimentelor de bioadsorbție ar fi necesar să se facă prin elaborarea unor produse care să poată fi utilizate în stațiile de epurare clasice pentru creșterea eficienței acestora.

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

1. Mihaescu, R., *Monitoringul integrat al mediului*. 2014, Cluj-Napoca: Universitatea Babeș-Bolyai.
2. Cairns, J.J. and J.R. Pratt, *A History of Biological Monitoring Using Benthic Macroinvertebrates*, in *Freshwater Biomonitoring and Benthic Macroinvertebrates*. 1993, Chapman & Hall: New York.
3. Soinenen, J. and K. Könönen, *Comparative study of monitoring South-Finnish rivers and streams using macroinvertebrates and benthic diatom community structure*. *Aquatic Ecology*, 2004. 38: p. 63-75.
4. Stefanut, S., et al., *Ghid de utilizare a speciilor in programele de biomonitorizare*, U.d.B. Ars Docendi, Editor. 2017.
5. Pricope, F., *Monitoring ecologic*. 2009, Universitatea Bacau, Facultatea de Litere si Stiinte, Sectia Biologie: Bacau.
6. Neagu, C., et al., *Termeni si notiuni de toxicologie industriala si psihologia muncii*, I.N.d.S. Publica, Editor. 2016.
7. Mihaescu, R., *Monitoringul integrat al mediului*. 2014, Universitatea Babeș-Bolyai: Cluj-Napoca.
8. EC, *The EU Water Framework Directive - integrated river basin management for Europe 60/CEE*, E. Parliament, Editor. 2000 Official Journal (OJ L 327)
9. Ristea, O., A. Neagu, and I. Miron, *Longitudinal Distribution of the Mayflies (Ephemeroptera) Communities in Buzau River*. SCSB, Volume XI, Section Ecology, Limnology, 2005.
10. Li, L., B. Zheng, and L. Liu, *Biomonitoring and Bioindicators Used for River Ecosystems: Definition, Approaches and Trends*. *Procedia Environmental Sciences*, 2010: p. p. 1510-1524.
11. Calisto, V., et al., *Adsorptive removal of pharmaceuticals from water by commercial and waste-based carbons*. *Journal of Environmental Management*, 2015. 152(0): p. 83-90.
12. Santos, L.H.M.L.M., et al., *Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment*. *Journal of Hazardous Materials*, 2010. 175(1-3): p. 45-95.
13. Santos, L.H.M.L.M., et al., *Contribution of hospital effluents to the load of pharmaceuticals in urban wastewaters: Identification of ecologically relevant pharmaceuticals*. *Science of The Total Environment*, 2013. 461-462(0): p. 302-316.
14. Schlüsener, M.P., et al., *Occurrence of venlafaxine, other antidepressants and selected metabolites in the Rhine catchment in the face of climate change*. *Environmental Pollution*, 2015. 196(0): p. 247-256.
15. Davis, T.A., B. Volesky, and A. Mucci, *A review of the biotechnology of heavy metal biosorption by brown algae*. *Water Res.*, 2003. 37: p. 4311-4330.
16. Liu, Y., et al., *Biosorption of Cd²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺ and Zn²⁺ ions from aqueous solutions by pretreated biomass of brown algae*. *Journal of Hazardous Materials*, 2009. 163(2-3): p. 931-938.
17. Lodeiro, P., et al., *The marine macroalga *Cystoseira baccata* as biosorbent for cadmium(II) and lead(II) removal: Kinetic and equilibrium studies*. *Environmental Pollution*, 2006. 142(2): p. 264-273.
18. Lodeiro, P., et al., *Biosorption of cadmium by biomass of brown marine macroalgae*. *Bioresource Technology*, 2005. 96(16): p. 1796-1803.
19. Murphy, V., H. Hughes, and P. McLoughlin, *Comparative study of chromium biosorption by red, green and brown seaweed biomass*. *Chemosphere*, 2008. 70(6): p. 1128-1134.
20. Ciolpan, O., *Monitoringul integrat al sistemelor ecologice*. 2005, Bucuresti: ArsDocendi.

21. S.W.B.A., *Planul national de management. Sinteza planurilor de management la nivel de bazine/spatii hidrografice*. 2010: Bacau.
22. *GD 161/16.02.2006 "Standard classification of surface water quality in order to determine ecological water bodies" (in Romanian)*, M.o. Environment, Editor. 2006: Monitorul Oficial 511/13.06.2006.
23. Shannon, C.E., *A mathematical theory of communication*. Bell System Technical Journal, 1948.
24. Margalef, R., *Information Theory in Ecology*. General Systems 3, 1958.
25. Menhinick, E.F., *A Comparison of Some Species-Individuals Diversity Indices Applied to Samples of Field Insects*. Ecology, Vol. 45, No. 4., 1964.
26. CAMO, P.A., *The Unscrambler Tutorials*, C.P. AS, Editor. 2006.
27. Field, A., *Discovering Statistics Using SPSS*. 2006, Thousand Oaks, California, USA: SAGE Publications.
28. Bolstad, P., *GIS Fundamentals*. 4th ed. 2013, White Bear Lake, Minnesota, USA: Eider Press.
29. Administratia Bazinala de Apa Siret, *Planul national de management. Sinteza planurilor de management la nivel de bazine/spatii hidrografice*. 2010.
30. Verdonschot, P.F.M., *Evaluation of the use of Water Framework Directive typology descriptors, reference sites, and spatial scale in macroinvertebrate stream typology*. Hydrobiologia, 2006. 566: p. 39–58.
31. Bouissou-Schurtz, C., et al., *Ecological risk assessment of the presence of pharmaceutical residues in a French national water survey*. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 2014. 69(3): p. 296-303.
32. Oskarsson, H., et al., *Effect studies of human pharmaceuticals on Fucus vesiculosus and Gammarus spp*. Marine Environmental Research, 2012. 74(0): p. 1-8.
33. Zenker, A., et al., *Bioaccumulation and biomagnification potential of pharmaceuticals with a focus to the aquatic environment*. Journal of Environmental Management, 2014. 133(0): p. 378-387.
34. Pereira, A.M.P.T., et al., *Environmental impact of pharmaceuticals from Portuguese wastewaters: geographical and seasonal occurrence, removal and risk assessment*. Environmental Research, 2015. 136(0): p. 108-119.
35. Kyriakopoulos, G. and D. Doulia, *Adsorption of pesticides on carbonaceous and polymeric materials from aqueous solutions: a review*. Sep. Purif. Rev, 2006. 35: p. 97-191.
36. Rúa-Gómez, P.C. and W. Püttmann, *Degradation of lidocaine, tramadol, venlafaxine and the metabolites O-desmethyltramadol and O-desmethylvenlafaxine in surface waters*. Chemosphere, 2013. 90(6): p. 1952-1959.
37. Harper, S. and P. Sihna, *Tackling emerging contaminants at POTWs*. Pollut. Eng., 2006. 38: p. 22–25.
38. Gros, M., M. Petrović, and D. Barceló, *Wastewater treatment plants as a pathway for aquatic contamination by pharmaceuticals in the Ebro River Basin (Northeast Spain)*. Environ. Toxicol. Chem., 2007. 26: p. 1553–1562.
39. Kasprzyk-Hordern, B., R.M. Dinsdale, and A.J. Guwy, *The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters*. Water Res., 2009. 43: p. 363–380.
40. Metcalfe, C.D., et al., *Antidepressants and their metabolites in municipal wastewater, and downstream exposure in an urban watershed*. Environ. Toxicol. Chem., 2010. 29: p. 79-89.
41. Sarathy, S. and M. Mohseni, *An overview of uv-based advanced oxidation processes for drinking water treatment*. IUVA News, 2006. 8(2): p. 16-27.
42. Kruithof, J.C., P.C. Kamp, and B.J. Martijn, *Uv/H2O2 treatment: a practical solution for organic contaminant control and primary disinfection*. Ozone Sci. Eng., 2007. 29(4): p. 273-280.

43. Legrini, O., E. Oliveros, and A.M. Braun, *Photochemical processes for water treatment*. Chem. Rev., 1993. 93(2): p. 671-698.
44. Vilhunen, S. and M. Sillanpaa, *Recent developments in photochemical and chemical aops in water treatment: a minireview*. Rev. Environ. Sci. Biotechnol., 2010. 9(4): p. 323-330.
45. Wols, B.A. and C.H.M. Hofman-Caris, *Review of photochemical reaction constants of organic micropollutants required for uv advanced oxidation processes in water*. Water Res., 2012. 46(9): p. 2815-2827.
46. Wols, B.A., et al., *Degradation of pharmaceuticals in UV (LP)/H₂O₂ reactors simulated by means of kinetic modeling and computational fluid dynamics (CFD)*. Water Research, 2015. 75(0): p. 11-24.
47. Wols, B.A., et al., *Degradation of 40 selected pharmaceuticals by UV/H₂O₂*. Water Research, 2013. 47(15): p. 5876-5888.
48. Mackulak, T., et al., *Fenton-like reaction: A possible way to efficiently remove illicit drugs and pharmaceuticals from wastewater*. Environmental Toxicology and Pharmacology, 2015. 39(2): p. 483-488.
49. Tam, N.F.Y., A.M.Y. Chong, and Y.S. Wong, *Removal of tributyltin (TBT) by live and dead microalgal cells*. Marine Pollution Bulletin, 2002. 45(1-12): p. 362-371.
50. Lagergren, S.Y., *Zur Theorie der sogenannten adsorption geloster Stoffe*. K. Sven. Vetensk., 1898. 24(4): p. 1-39.
51. Langmuir, I., *The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum*. J. Am. Chem. Soc., 1918. 40: p. 1361-1403.
52. Freundlich, H., *Über die adsorption in Losungen*. Z. Phys. Chem., 1906. 57: p. 385-470.
53. Cîrîţină, D., *ASPECTS REGARDING SURFACE WATERS QUALITY MONITORING*. Analele Universităţii "Constantin Brâncuşi" din Târgu Jiu, Seria Inginerie, 2011. 1.
54. Hering, D., et al., *Assessment of European streams with diatoms, macrophytes, macroinvertebrates and fish: a comparative metric-based analysis of organism response to stress*. Freshwater Biology 51, 2006: p. 1757-1785.
55. Metcalfe, J.L., *Biological Water Quality Assessment of Running Waters Based on Macroinvertebrate Communities: History and Present Status in Europe*. Environmental Pollution, 1989. 60: p. 101-139.
56. Rosenberg, D.M. and V.H. Resh, *Freshwater Biomonitoring and Benthic Macroinvertebrates*. 1993, New York: Chapman and Hall.
57. Armitage, P.O., et al., *The performance of a new biological water quality score system based on macroinvertebrates over a wide range of unpolluted running-water sites*. Water Research, 1983. 17: p. 333-47.
58. Wright, J.F., *Development and use of a system for predicting the macroinvertebrate fauna in flowing waters*. Australian Journal of Ecology, 1995. 20: p. 181-197.
59. Simpson, J. and R.H. Norris, *Biological assessment of water quality: development of AUSRIVAS models and outputs*, in *Assessing the biological quality of freshwaters. RIVPACS and other techniques*, J. F. Wright, D. W. Sutcliffe, and M.T. Furse, Editors. 2000, Freshwater Biological Association: Ambleside, U.K. p. 125-142.
60. Santos, L.H.M.L.M., et al., *Contribution of hospital effluents to the load of pharmaceuticals in urban wastewaters: Identification of ecologically relevant pharmaceuticals*. Science of The Total Environment, 2013. 461-462(0): p. 302-316.
61. Cruz-Morató, C., et al., *Hospital wastewater treatment by fungal bioreactor: Removal efficiency for pharmaceuticals and endocrine disruptor compounds*. Science of The Total Environment, 2014. 493(0): p. 365-376.
62. Catalá, M., et al., *Elimination of drugs of abuse and their toxicity from natural waters by photo-Fenton treatment*. Science of The Total Environment, 2015. 520(0): p. 198-205.

