

## STUDIUL PROCESELOR DE AUTOEPURARE, NITRIFICARE ÎN APA RÂULUI RĂUT PRIN MODELĂRI DE LABORATOR

**SPĂTARU Petru,**

Institutul de Chimie al Academiei de Științe a Moldovei

***Abstract:** Small and medium rivers of which the Raute can easily be polluted to a degree unacceptable. Research the causes and effects of their pollution can guide us to better time management for a more sustainable environment. The most vulnerable segment of the river Raut is determined by the activity of Balti and periphery. Raut impact on river water upstream of Balti is determined by secondary pollution caused by siltation of the lake Corlăteni Copceanca River, which flows into the downstream Reut municipality. Balti SBEM waters revert causes a polluting effect on organic matter (OM) and reducing secondary pollution caused previously.*

*The process of self-purification / nitrification in spring is longer because of land from washing MO accumulated throughout the low temperatures. Ammonium oxidation, assimilation during spring and out of sync dynamics ammonium nitrite ions formed difference compared to the same changes in summer and autumn. Increased nitrate nitrogen occurs while decreasing the ammonia is stored in summer and autumn seasons. The difference processes in the summer with the Autumn are only delay the fall caused by low water temperature.*

## Introducere

**Răutul** este un râu ce străbate partea centrală a Republicii Moldova, fiind cel mai mare afluent al Nistrului și, totodată, cel mai mare râu care izvorăște și curge integral pe teritoriul Moldovei. Izvoarele râului se află lângă satul Rediul Mare din raionul Dondușeni, lungimea sa fiind de 286 km. Pe Răut sunt situate orașele Bălți, Florești și Orhei. Din stânga râul primește râulețele Cubolta, Căinar, Camenca, Dobrușa, Sagala, Cogălnic și Draghinici; din dreapta – Copăceanca, Răuțel, Soloneț, Ciulucul Mare și Ciulucul Mic, Cula și Vatici. Studiul proceselor de epurare și nitrificare este determinat de situația precară a râurilor mici și mijlocii. În comparație cu fl. Nistru și râul Prut, care au un debit mult mai mare decât afluenții lor, debitul Răutului este comensurabil cu al celor mai mari afluenți ai săi și chiar cu cantitățile de apă uzată vărsată din stațiile de epurare. La fel, fenomenul de poluare secundară legat de înămolirea lacurilor de baraj și al iazurilor are un impact mult mai evident pentru acest râu. Formele stabile solubile în apă ale azotului sunt sensibile la compoziția materiei organice (MO) din apele naturale de suprafață. Cercetarea schimbărilor acestor forme ne permite să scoatem în evidență impactul poluării apei de suprafață.

## Materiale și metode de cercetare

Preventiv au fost făcute testele unor indicatori ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , pH, Oxigen dizolvat,  $\text{CBO}_5$ ,  $\text{COO-Cr}$ ) după metode publicate oficial. Testele probelor de apă colectate din râul Răut și cercetate prin simulări de laborator s-au realizat conform ISO, metodelor publicate în literatura de specialitate [1-5]<sup>12345</sup>. În tabelul 2, în paranteză, alături de datele indicelui  $\text{CBO}_5$  sunt prezente datele indicelui nitrit ( $\text{NO}_2^-$ ) în probele supuse testului  $\text{CBO}_5$  după cinci zile de păstrare la întuneric. Modelele de laborator au fost inițiate, respectând minimul recomandabil de apă în proba de model în vase de sticlă [6]<sup>6</sup>. În fiecare probă s-a adăugat soluție de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  pentru ca inițial în probele de model să se obțină concentrația de ~2mg/L amoniu. Probele de apă din model s-au păstrat în condiții de iluminare naturală, fiind ferite de razele solare directe. Testarea probelor s-a efectuat utilizând spectrofotometrul DR/2500, firma HACH. Rezultatele acestor cercetări au fost prezentate în discuție.

## Rezultate și discuții

Dinamica majorității indicilor hidrochimici ai apei râului Răut este influențată de compoziția apei afluenților lui și de fenomenele ce se produc în apa acestora, de spălările de terenuri în perioada de primăvară cauzate de topirea zăpezii și perioadele de ploii masive (abundente), de activitatea urbană (orașele Bălți, Florești și Orhei), dar și de activitatea rurală. Indicii azotului mineral sunt sensibili la compoziția materiei organice (Tabelul 1). Amonte de municipiul Bălți sunt înregistrate cele mai mari valori de amoniu. Concentrațiile însemnate de amoniu ar putea fi cauzate de disimilarea nitraților la interfața apă – sediment, precum [7,8]<sup>78</sup> și de poluarea secundară produsă prin migrarea amoniului din sedimentul subacvatic în lacul de baraj. Datele testelor demonstrează un impact evident

<sup>1</sup> ISO 8466-1:1990. Water quality -- Calibration and evaluation of analytical methods and estimation of performance characteristics -- Part 1: Statistical evaluation of the linear calibration function.

<sup>2</sup> ISO 7150-1:2001. Water quality -- Determination of ammonium -Spectrometric method

<sup>3</sup> SR ISO 7890-3:2000 Water quality -- The determination of the content of nitrates. The part 3: The spectrometric method with sulfosalicylic acid.

<sup>4</sup> SM SR EN 26777:2006 Water quality --- determination of the content of nitrites. – The method of the spectrometry of molecular absorption.

<sup>5</sup> Lozan R., Sandu M., Ropot V. The method of determination of nitrites. Patent No. 1638619 from 01.12.1990.

<sup>6</sup> 6. Matveeva, N. P.; Klimenko, O.A.; Trunov, N. M. Simulation of self-purification of natural treatment of organic pollutants in the laboratory. Gidrometeoizdat:Leningrad, 1988, pp. 26-31. (in Russian).

<sup>7</sup> 7. Caskey WH & Tiedje JM (1980) The reduction of nitrate to ammonium by a Clostridiumsp. isolated from soil. J. Gen. Microbiol. 119: 217–223

<sup>8</sup> Cole J (1996) Nitrate reduction to ammonia by enteric bacteria: Redundancy, or a strategy for survival during oxygen starvation? FEMS Microbiol. Lett. 136: 1–11

al orașului Bălți asupra regimului hidrochimic al râului Răut. Indicele concentrației ionilor de amoniu, de nitriți și a turbidității demonstrează prezența unor procese redox cu participarea carbonului organic provenit din poluarea secundară amonte de Bălți, care în aval capătă o dinamică de realizare mai intensă a oxigenului solvit pentru oxidarea formelor azotului cu grade minime și intermediare de oxidare, precum și a carbonului redus.

Oxidarea ionilor de amoniu demonstrează un parcurs asemănător (Fig. 1A, B), dacă nu luăm în vedere diferența mare dintre indicii inițiali ai ionilor nitriți în aceste probe (Fig. 2A, B). Indicele avansat de ion nitrit din proba de apă din Răut aval de Bălți demonstrează că activitatea enzimatică de origine bacteriană este mai intensă datorită vărsărilor masive de apă uzată, care a parcurs tehnologia de epurare și mai conține cantități mari de materie organică ce susține dezvoltarea heterotrofelor și autotrofelor care produc substratul enzimic pentru oxidarea

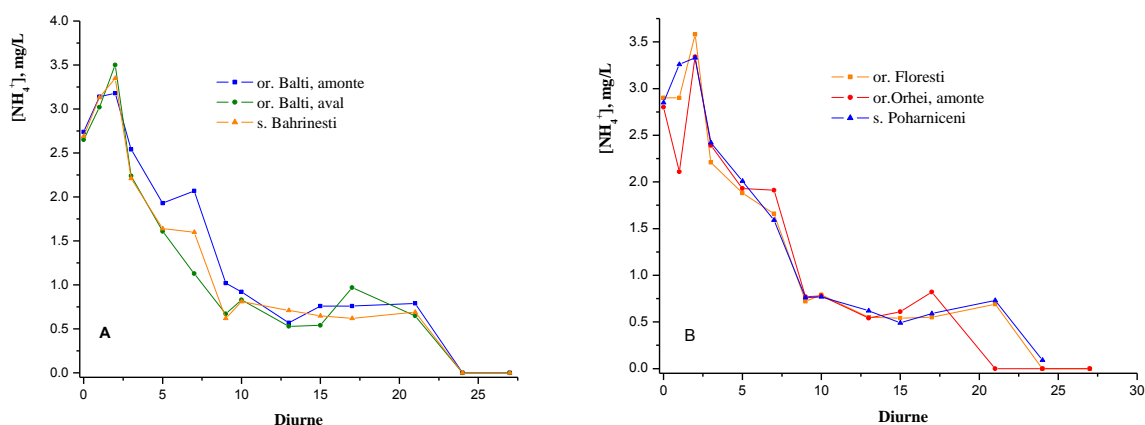


Figura 1A, B. Dinamica oxidării amoniului în apa râului Răut primăvara 2012.

amoniului. Astfel, procesul de nitrificare până la forma finită – ionul nitrat în aceasta probă are un parcurs mai dinamic. Tabelul 1 conține atât concentrația inițială a ionului nitrat în probele cercetate în simulările de laborator, cât și cea din perioada de finalizare a măsurătorilor în modelele de laborator (valorile din paranteză).

Tabelul 1 Indici hidrochimici în secțiunile Răutului de mijloc.

|   |      |      |       |             |     |       |
|---|------|------|-------|-------------|-----|-------|
| R.Răut, or. Bălți (amonte)                | 7,79 | 1,20 | 0,296 | 10,8 (7,7)  | 392 | 0,171 |
| R.Răut, or. Bălți (aval)                  | 7,99 | 1,00 | 1,215 | 30,1 (12,5) | 368 | 0,089 |
| R.Răut, s. Băhrinești, r. Florești        | 8,10 | 0,80 | 0,107 | 7,3 (15,5)  | 258 | 0,067 |
| R.Răut, or. Florești                      | 8,02 | 0,80 | 0,451 | 5,9 (8,0)   | 417 | 0,227 |
| R.Răut, or. Orhei (amonte)                | 7,99 | 0,60 | 0,098 | 5,5 (8,9)   | 331 | 0,050 |
| R.Răut, s. Poharniceni (la pod), r. Orhei | 7,86 | 0,80 | 0,111 | 3,6 (11,7)  | 290 | 0,050 |

În așa mod poate fi apreciată suma schimbărilor redox prin care au trecut formele solubile stabile ale azotului din probele de apă. În tabel sunt prezentate probe, în care au predominat procesele de reducere a nitraților și probe, în care a crescut concentrația lor prin oxidarea carbonului organic. În ambele secțiuni ale râului Răut din preajma mun. Bălți concentrația nitraților a scăzut, fapt ce denotă o eutrofizare antropică (poluare) evident exagerată cu substanțe organice. Acestea formează condiții de reducere a concentrației ionului nitrat și formarea altora ale azotului cu grad de oxidare mai mic. Cel mai probabil, în acest caz poate fi  $N_2$ ,  $N_2O$ , precum și azot organic. De recunoscut că  $NO_3^-$  este forma cea mai ușor asimilabilă, fiind în același timp furnizor și de azot, și de oxigen – substanțe necesare procesului de sinteză. Astfel, micșorarea ionului nitrat poate fi cauzată de consumarea acestuia de către fitoplancton.

Studiile anterioare demonstrează dezvoltarea simultană a populațiilor microbiene heterotrofe cu creșterea concentrației ionului nitrit în apele de suprafață, iar activitatea de oxidare a amoniului

demonstrează dezvoltarea mediului catalitic cauzat de autotrofe [9]<sup>1</sup>. Populațiile microbiene stimulează dezvoltarea autotrofelor care folosesc procesele redox ca sursă de energie. Deci, mai mult ca probabil, cele mai diferite procese de schimbare a formelor azotului vor avea loc în perioada de creștere a concentrației ionilor nitriți.

În aval de Bălți sunt înregistrate concentrații ce depășesc CMA pentru detergenți anionici. Prezența STA anionice și neionogene în așa proporții nu frânează oxidarea amoniului [9], de aceea proba din aval nu are întârziere. De asemenea, în această probă este stimulată consumarea (atât oxidarea, cât și reducerea) ionului nitrit.

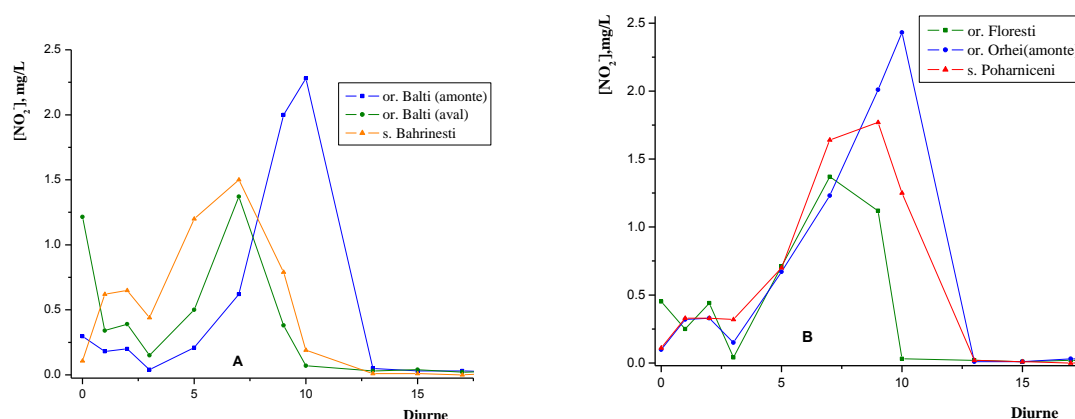


Figura 2A, B. Dinamica formării și oxidării ionului nitrit în apa Răutului primăvara 2012.

Concentrația acestuia din urmă are valori mai reduse în aval de municipiu, decât în alte probe din amonte. Acest fenomen este atestat în cazurile prezenței în cantități mai mari a STA neionogene în comparație cu cele anionice, dar și a sulfului organic redus. Valorile mari ale indicelui nitriților din proba de model din secțiunea amonte de Bălți demonstrează acumularea ionilor nitriți în zilele 7-11 de la inițierea modelului, fapt condiționat de cauze cercetate deja [10]<sup>2</sup>. Acest lucru demonstrează că ionul nitrit obținut prin oxidarea amoniului nu are reacții în care activitatea acestui ion să poată schimba semnificativ dinamica indicelui său. Amonte de Bălți în apa Răutului este frânată formarea enzimelor bacterioproduse ce catalizează oxidarea nitriților. Testele din modelul de laborator în primele zile demonstrează frânarea procesului de formare a ionului nitrit, dar și reducerea concentrației acestuia. Viteza de oxidare a nitriților o depășește pe cea de formare în a șaptea zi pentru secțiunile Bălți (aval), Băhrinești (Florești) și Florești și în a nouă zi pentru secțiunea Orhei (Poharniceni). Oxidarea nitriților în linii mari se încheie după a treisprezecea zi, iar concentrația amoniului rămâne la un nivel încă semnificativ. Acest fenomen este legat de activitatea carbonului organic care se oxidează, păstrând în această perioadă amoniul până la încheierea asimilării substanței organice, după care are loc și consumarea lui. Dinamica indicelui ionului nitrat (Tabelul 1) demonstrează diminuarea concentrației acestui ion din aval de Bălți și pe tot cursul cercetat al Răutului. Micșorarea acestui indice în final de model demonstrează că atât în proba în amonte de Bălți, cât și în cea în aval de Bălți procesul de denitrificare predomină asupra celui de nitrificare. Posibil că acest raport dintre procesul de nitrificare și denitrificare se păstrează pentru tot segmentul cercetat al Răutului în perioada de primăvară.

Studiul apei râului Răut (Ordășei) în iunie demonstrează poluarea cu azot amoniacal și nitrit și concentrații mici ale oxigenului solvit, fapt ce denotă un impact substanțial al poluanților organici asupra mediului acvatic (Tabelul 2). Astfel, în perioada de 5 zile, în lipsa acestei influențe și în lipsa proceselor producționale, ar fi logic ca oxigenul solvit să fie la nivelul de ~ 8-9 mgO/L admisibil. Luând în vedere că procesele productive (PP) sunt real existente, acest lucru demonstrează un impact de poluare, eutrofizare mult mai mare în apa Răutului în comparație cu cea a Nistrului. Nivelul

<sup>1</sup> Spataru P., (2011), *Transformation of organic matter in the surface waters of the Republic of Moldova*, PhD thesis, Institute of Chemistry of the Academy of Sciences of Moldova, Chisinau, Republic of Moldova.

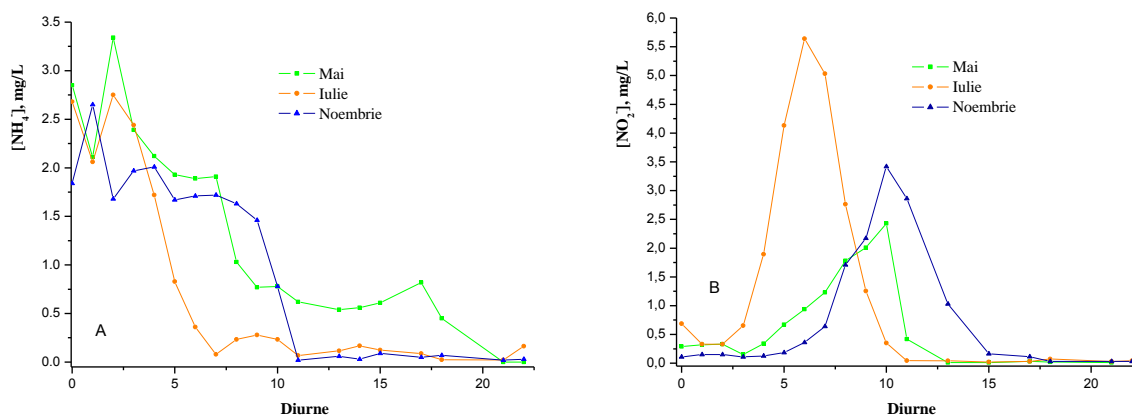
<sup>2</sup> Philips S., Hendrikus J., Laanbroek, Verstraete W., (2002), Origin, causes and effects of increased nitrite concentrations in aquatic environments, *Reviews in Environmental Science and Bio-Technology*, **1**, 115–141

oxigenului în linii mari este determinat de expresia  $C_{O_2} = (PP_5 - CBO_5) + K$ . Raportul dintre PP și CBO și dimensiunile lor are un rol determinant în formarea mediului acvatic. În cazul în care procesele de descompunere a substanțelor organice cu folosirea oxigenului au aceeași intensitate sau depășesc producția primară, pericolele de distrofie a mediului acvatic au o probabilitate substanțială. Astfel, în perioada de vară starea mediului acvatic este la hotar între procesele aerobe și anaerobe.

**Tablelul 2** Indici hidrochimici în apă: 1) Fl. Nistru, Naslavcea; 2) Fl. Nistru, Lencăuți; 3) Fl. Nistru, s.Cosăuți; 4) Râul Răut, s. Ordășei în perioada de vară

| Pr | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup><br>mg/L | NO <sub>2</sub> <sup>-</sup><br>mg/L | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup><br>mg/L | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup><br>mg/L | Oxigen<br>mgO/L | CBO <sub>5</sub> /NO <sub>2</sub> <sup>-</sup><br>mgO/L/mg/L | CCOCr<br>mgO/L | CCOMn<br>mgO/L |
|----|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|-----------------|--|----------------|----------------|
| 1  | 0,207                                | 0,042                                | 14,0                                 | 61,0                                  | 6,22            | 1,93/0,214   | 18,0           | 2,9            |
| 2  | 0,13                                 | 0,076                                | 7,34                                 | 60,0                                  | 8,22            | 0,58 /0,194  | 17,0           | 2,6            |
| 3  | 0,08                                 | 0,124                                | 8,13                                 | 62,0                                  | 6,51            | 2,37/ 0,165  | 20,0           | 2,7            |
| 4  | 0,42                                 | 0,69                                 | 8,52                                 | 479,5                                 | 4,95            | 3,14 / 0,38  | 46,9           | 7,4            |

Modelul de oxidare a amoniului în probele din râul Răut, s. Ordășei în perioadele de primăvară, vară și toamnă târzie face posibilă identificarea unei legături între indicii elementelor biogene cu cinetica proceselor de nitrificare și schimbările în regimul hidrochimic.



**Figura 3A, B.** Dinamica oxidării amoniului (A), formării și oxidării ionului nitrit (B) în probe de apă din r. Răut, Orhei(amonte) în diferite perioade ale anului 2012.

Primăvara diminuarea ionului de amoniu prin oxidare are un parcurs foarte complex: începe cu două diurne mai repede decât în modelul de toamnă, dar durează cu 7 zile mai mult decât acesta (Fig. 3). În perioada de întârziere nivelul concentrației ionilor de amoniu se păstrează la cote de circa 1 mg/L. Oxidarea amoniului vara este cea mai rapidă și completă. Probabil, concomitent cu oxidarea acestui ion are loc și asimilarea MO care degradează mult mai rapid. Descompunerea intensă a substanțelor organice creează condiții de formare a nitriților atât prin oxidarea amoniului, cât și prin reducerea ionului nitrat în cantități neînsemnate.

Este important de înțeles că suma gradientelor vitezei de diminuare a nitriților prin oxidarea lor în nitrați cu cea de reducere a nitraților în nitriți este foarte mică, iar sensul ei în zilele 4 - 6 este spre formare de ioni nitriți. Din această cauză în ziua a cincea de la inițierea modelului de

laborator valoarea azotului amoniacal oxidat este mai mică decât a celui nitrit format. Procesul de oxidare al amoniului este cel mai încetinit toamna, în schimb oxidarea decurge până la valori foarte mici, fiind mai rapidă și completă decât cea de primăvară.

### Concluzii:

Cel mai vulnerabil segment al râului Răut este determinat de activitatea municipiului Bălți și a periferiei lui.

Impactul asupra apei râului Răut în amonte de Bălți este determinat de poluarea secundară cauzată de înămolirea lacului de acumulare Corlăteni al râului Copceanca, care se varsă în Răut în aval de municipiu.

Apa ce se varsă din SBEM Bălți provoacă poluarea cu MO, dar diminuează poluarea secundară.

Efectul climateric are un impact evident asupra proceselor de nitrificare și autoepurare.

În perioada de primăvară procesul de autoepurare/nitrificare este cel mai îndelungat, fiind cauzat de materia organică provenită din spălările de teren și acumulată pe toată perioada temperaturilor joase.

Creșterea azotului nitrat concomitent cu scăderea amoniului se păstrează în anotimpurile de vară și toamnă (spre deosebire de primăvară).

Oxidarea amoniului, asimilarea lui în perioada de primăvară, precum și desincronizarea dinamicii ionilor de amoniu și nitriți formează diferența, în comparație cu aceleași schimbări de vară și toamnă.

Oxidarea amoniului în perioada de vară este mai rapidă, iar toamnă acest proces decurge cu întârziere din cauza temperaturii joase a apei.