

MONITORIZAREA UNOR PARAMETRI FIZICO-CHIMICI PENTRU APELE DE SUPRAFAȚĂ ALE UNOR EMISARI DIN BAZINUL DORNELOR

Ionela VOLOȘENIUC, Liviu MIRON¹

ionela.voloseniuc@valvis-holding.com

Abstract

The objective of this study was to establish the quality of surface water from streams that cross the Dorna's Basin, following some defining physico-chemical indicators. In order to conduct this study, 10 sampling stations were established over four streams, the study taking place for two years, 2017 and 2018, between the months of May and October. The samples were analyzed in the laboratory using specific methods for each indicator monitored - temperature, pH, oxidizable substances, conductivity, dissolved oxygen, alkalinity, hardness, anions and cations. The results obtained varied depending on the sampling site, weather phenomena, as well as the geological structure of the mountain ranges from which the streams -that were under study- spring. The conclusions of this study demonstrate that the targeted streams have physico-chemical properties that are close to the standards imposed for natural mineral waters, the main geological resource for the Dorna's Basin, discovered and used for over 300 years. Thus, the anthropic activity represented mainly by animal husbandry, mostly in an extensive-ecological system, does not have a negative effect on the quality of watercourses in the area.

Key words: calitate ape de suprafață, parametri fizico-chimici, bazinul Dornelor

Studiul de față propune o analiză comparativă a principalilor indicatori fizico-chimici pe fiecare emisar urmărit, în parte: pârâul Secu, pârâul Arinu, pârâul Călimănel și pârâul Bancu) cu probe prelevate din stațiile stabilite, atât în amonte comunităților umane (aproape de izvorul primar), precum și în zona de confluență cu colectoriile din aval (râul Dorna, râul Bistrița, râul Neagra și râul Teșna), având ca scop aprecierea calității unor cursuri de apă din bazinul Dornelor.

MATERIAL ȘI METODĂ

Au fost vizați 9 indicatori, astfel:

1. Măsurarea temperaturii apei s-a efectuat cu ajutorul unui termometru cu mercur sau alcool, precum și cu termometul electronic. Rezultatele au fost exprimate în grade Celsius (°C).
2. Determinarea pH-ului apei s-a efectuat cu ajutorul unor echipamente multiparametru : InoLab - Multi 720 și pH - metru WTW 330. Exprimarea rezultatelor s-a realizat în unități de pH.
3. Determinarea substanțelor organice oxidabile (CCO) s-a realizat prin titrare, în prezența unui oxidant puternic, KMnO_4 . Cantitatea de oxigen echivalentă cu consumul de oxidant se mai numește și oxidabilitate. Rezultatele se exprimă în mg/l (ppm).
4. Determinarea conductivității electrice s-a realizat cu ajutorul unor echipamente multifuncționale: InoLab - Multi 720 și Multi 9310P. Rezultatele au fost exprimate în micro - siemens pe centimetru cub ($\mu\text{S}/\text{cm}^3$).
5. Determinarea oxigenului dizolvat s-a realizat cu ajutorul unor echipamente multifuncționale: InoLab

– Multi 720 și Multi 9310P. Exprimarea rezultatelor s-a realizat în mg/l (ppm).

6. Determinarea alcalinității exprimată în hidrogen carbonat (bicarbonic) s-a realizat prin titrare cu metilorange. Exprimarea rezultatelor se face în mg/l (ppm).

7. Determinarea durtății apei s-a realizat prin titrare. Durtatea se exprima în grade de durtate (°d), 1 grad de durtate corespunde la 10 mg CaO/l.

8. Determinarea anionilor dizolvați în apă (bromură, clorură, fluorură, azotat, azotit, fosfat și sulfat) s-a realizat prin metoda ioncromatografică, folosind un echipament ioncromatograf Metrohm. Exprimarea rezultatelor se face în mg/l (ppm).

9. Determinarea cationilor dizolvați în apă (litium, sodiu, amoniu, potasiu, calciu și magneziu) s-a realizat prin metoda ioncromatografică, folosind un echipament ioncromatograf Metrohm. Exprimarea rezultatelor se face în mg/l (ppm).

REZULTATE ȘI DISCUȚII

În cadrul studiului, media **temperaturilor** măsurate a fost de 12,08°C, cu maxima înregistrată în 2017, iar minima în 2018. Au fost observate variații mici de temperatură între aceleași luni din cei doi ani de studiu, maxima fiind de 19,7°C pentru luna august 2017. Deasemenea, s-a observat că cele mai mari temperaturi înregistrate au fost cele din august și cele mai scăzute au fost cele din octombrie, atât în anul 2017, cât și în anul 2018. Temperaturile măsurate în anul 2017 au fost cuprinse între 5,8°C (la proba prelevată în data de 27 octombrie de la stația Călimănel-sus, pârâu) și 19,7°C (la proba prelevată în data de 17 august de la stația Bancu-

jos), cu o medie de 12,14°C. Temperaturile măsurate în anul 2018 au fost cuprinse între 2,3°C (la proba prelevată în data de 5 octombrie de la stația Călimănel-jos, în Panaci) și 17,9°C (la proba prelevată tot în data de 17 august de la stația Bancu-sus), cu o medie de 12,03°C. Valorile temperaturilor înregistrate în 2018 au fost mai mici față de anul anterior, deoarece și media temperaturilor atmosferice a fost mai scăzută. De asemenea în al doilea an de studiu volumul de precipitații a fost mult mai mare decât în anul 2017.

În cadrul studiului, media valorilor măsurate pentru **parametrul pH** a fost de 7,82 unități pH, cu valoarea maximă înregistrată în iulie 2018 și minima înregistrată în septembrie 2017. Valorile pH-ului măsurate în anul 2017 au fost cuprinse între 6,77 unități pH (la proba prelevată în data de 22 septembrie de la stația Călimănel-jos, în Panaci) și 8,3 unități pH (la proba prelevată în data de 26 octombrie de la stația Secu-sus), cu o medie de 7,86 unități pH. Valorile pH-ului măsurate în anul 2018 au fost cuprinse între 7,18 unități pH (la proba prelevată în data de 17 august de la stația Călimănel-jos, în Panaci) și 8,71 unități pH (la proba prelevată tot în data de 20 iulie de la stația Bancu-jos), cu o medie de 7,79 unități pH. Valorile pH-ului înregistrate în 2018 au fost nesemnificativ mai mici față de anul anterior analizat în studiu. De notat este faptul că pe parcursul studiului valorile pH-ului au fost mai mici la stațiile de prelevare de pe cursul pârâului Călimănel, mai ales în punctul cel mai din aval, cu o medie de 7,43 unități de pH pentru cei doi ani de cercetare. De asemenea, valorile cele mai mari ale pH-ului au fost înregistrate în apele pârâului Secu, la stația din amonte, cu o medie de 8,07 unități pH.

În cadrul studiului, pentru **substanțele organice oxidabile**, media valorilor obținute a fost de 19,96 mg/l KMnO₄, cu valoarea maximă înregistrată în august 2018 și minima înregistrată în august 2017. De notat este faptul că în august 2018, cu câteva ore înainte de prelevarea probelor, în zona pârâului Arinu a fost o furtună puternică, rezultatele analizelor fiind vizibil influențate de acest fenomen, valorile obținute fiind de peste 50 ori mai ridicate decât media celorlate valori obținute, motiv pentru care nu au fost luate în calcul.

Eliminând această lună din calcul, media celor 2 ani este foarte apropiată, 10,15 mg/l KMnO₄ în 2017 și 10,08 mg/l KMnO₄ în 2018, cu o medie generală de 10,11 mg/l KMnO₄. Pentru anul 2017, rezultatele obținute se încadrează între 1,89 mg/l KMnO₄, valoare înregistrată pe 18 august 2017 la proba prelevată de la stația Călimănel-sus (pârâu) și 21,04 mg/l KMnO₄, valoare obținută la proba prelevată de la stația Bancu-jos în data de 21 septembrie 2017. Valoarea minimă este corelată cu o încărcătură

microbiologică redusă și cu absența paraziților, precum și cu o masă algală deloc abundentă, în timp ce valoarea maximă este asociată cu o încărcătură bacteriană și o masă algală semnificativă, și o încărcare parazitară de un chist de *Giardia* și un oochist de *Cryptosporidium* la 15 litri de apă filtrată. Pentru anul 2018, rezultatele obținute se încadrează între 4,74 mg/l KMnO₄, valoare înregistrată pe data de 04 mai 2018 la proba prelevată de la stația Călimănel-sus (fermă) și 618 mg/l KMnO₄, valoare obținută la proba prelevată de la stația Arinu-jos în data de 17 august 2018. Având în vedere că pentru acest parametru chimic rezultatele din data de 17 august 2018 pentru probele prelevate de la pârâul Arinu au fost influențate de fenomenele meteorologice din ziua respectivă, notăm ca și valoarea maximă reprezentativă rezultatul de 29,07 mg/l KMnO₄, obținut la stația Bancu-jos pentru proba prelevată în data de 08 iunie 2018. Valoarea minimă este corelată cu o încărcătură microbiologică redusă și cu absența paraziților, precum și cu o masă algală deloc abundentă. Valoarea maximă obținută la stația Bancu-jos pentru proba prelevată în data de 08 iunie 2018 este asociată cu o încărcătură bacteriană și o masă algală semnificativă, desi prezența paraziților nu a fost evidențiată. Probele preluate din cele două stații Arinu în data de 17 august 2018 și care au avut valori exagerat de ridicate pentru substanțele organice oxidabile au prezentat de asemenea încărcătură microbiologică și algală, precum și un chist de *Giardia*/5 litri de apă filtrată pentru analiza parazitară. Privind tabloul de ansamblu al tuturor analizelor pentru parametrul substanțe organice oxidabile, se observă că în general stațiile din amonte au valori mai mici decât cele din aval, fiind dovada influenței comunităților umane în toate zonele.

În cadrul studiului, media valorilor obținute pentru **conductivitate** a fost de 200,95 μS/cm³, cu valoarea maximă înregistrată în octombrie 2017 și minima înregistrată în mai 2017. Pentru anul 2017, rezultatele obținute se încadrează între 74,295 μS/cm³, valoare înregistrată pe 27 mai 2017 la proba prelevată de la stația Călimănel-sus (pârâu) și 354 μS/cm³, valoarea conductivității pentru proba prelevată de la stația Secu-jos în data de 26 octombrie 2017. Pentru anul 2018, rezultatele obținute se încadrează între 75,5 μS/cm³, valoare înregistrată pe 19 iulie 2018 la proba prelevată de la stația Călimănel-sus (pârâu) și 353 μS/cm³, valoare pentru proba prelevată de la stația Secu-jos în data de 21 octombrie 2018. Valoarea minimă este corelată cu o duritate scăzută și cu o valoare mică a alcalinității exprimată în hidrogen carbonat (bicarbonat), toate indicând că pârâul Călimănel-sus este o apă cu mineralizare scăzută. De

asemenea, valoarea maximă este corelată cu o duritate crescută și cu o valoare mare a alcalinității exprimată în hidrogen carbonat (bicarbonat), toate indicând că pârâul Secu-sus este o apă cu mineralizare mare. Valorile înregistrate în timpul celor doi ani de studiu au fost apropiate în cazul tuturor stațiilor de prelevare.

În cadrul studiului, media valorilor obținute pentru **oxigenul dizolvat** a fost de 8,97 mg/l, cu valoarea maximă înregistrată în octombrie 2017 și minima înregistrată în august 2018. Pentru anul 2017, rezultatele obținute se încadrează între 7,96 mg/l, valoare înregistrată pe 30 iunie 2017 la proba prelevată de la stația Călimănel-sus (pârâu) și 10,85 mg/l. Pentru anul 2018, rezultatele obținute se încadrează între 7,66 mg/l, valoare înregistrată pe 17 august 2018 la proba prelevată de la stația Arinu-jos și 10,59 mg/l, valoare obținută la proba prelevată de la stația Călimănel-jos (în Panaci) în data de 4 mai 2018. În urma comparației rezultatelor obținute pentru fiecare pârâu luat în studiu, valorile înregistrate pentru oxigenul dizolvat au valori apropiate între cei doi ani de studiu. Cea mai mică diferență pentru valorile obținute s-a observat la pârâul Bancu iar cea mai mare la pârâul Secu.

În cadrul studiului, media valorilor obținute pentru **oxigenul dizolvat** a fost de 131,24 mg/l, cu valoarea maximă înregistrată în august 2018 și minima înregistrată în iulie 2018. Pentru anul 2017, rezultatele obținute se încadrează între 48,88 mg/l, valoare înregistrată pe 28 iulie 2017 la proba prelevată de la stația Călimănel-sus (pârâu) și 231,8 mg/l, valoare obținută la proba prelevată de la stația Secu-jos în data de 26 octombrie 2017. Pentru anul 2018, rezultatele obținute se încadrează între 42,7 mg/l, valoare înregistrată pe 8 iunie 2018 la proba prelevată de la stația Călimănel-sus (pârâu) și 244 mg/l, valoare obținută la proba prelevată de la stația Secu-jos în data de 21 septembrie 2018. Valorile înregistrate pentru hidrogenul carbonat, de asemenea au valori apropiate între cei doi ani de studiu, făcând comparația pe fiecare pârâu luat în observație. Cea mai mare diferență între media valorilor înregistrate de-a lungul celor doi ani de studiu pentru parametrul hidrogen carbonat a fost înregistrată la pârâul Arinu, indicând faptul că a scăzut cantitatea sărurilor dizolvate în al doilea an de monitorizare, aspect susținut și de o duritate medie mai scăzută pentru acest pârâu. Pentru celelalte pârâuri, valorile au fost apropiate, cea mai mică diferență înregistrându-se la pârâul Călimănel.

În cadrul studiului, probele au fost analizate în perioada mai - octombrie din 2017 și 2018, media valorilor obținute pentru **duritate** fiind de 6,1 grade duritate, cu valoarea maximă înregistrată în septembrie 2017 și minima înregistrată în iunie 2018. Pentru anul 2017, rezultatele obținute se

încadrează între 2,24 grade duritate, valoare înregistrată pe 28 iulie 2017 la proba prelevată de la stația Călimănel-sus (pârâu) și 11,79 grade duritate, valoarea probei prelevate de la stația Arinu-sus în data de 21 septembrie 2017, cu o medie de 6,44 grade duritate. Pentru anul 2018, rezultatele obținute se încadrează între 1,34 grade duritate, valoare înregistrată pe 6 iunie 2018 la proba prelevată de la stația Călimănel-sus (pârâu) și 11,23 grade duritate, valoare obținută la proba prelevată de la stația Secu-jos în data de 5 octombrie 2018. Analizând rezultatele obținute pentru duritatea apei comparativ pentru cei doi ani de studiu, s-a observat că valorile obținute pentru fiecare pârâu analizat sunt apropiate și nu există diferențe majore.

Pentru **ANIONII FLUORURI**, valorile determinate au fost cuprinse între 0,003 mg/l și 0,079 mg/l, cu o medie de 0,033 mg/l, cu cele mai mici valori înregistrate constant la stațiile de pe cursul pârâului Secu. Pe restul cursurilor, au fost fluctuații de la o lună la alta, pe toată perioada celor doi ani de studiu.

Pentru **ANIONII CLORURI**, valorile determinate au fost cuprinse între 0,42 mg/l și 3,66 mg/l, cu o medie de 1,136 mg/l, cu cele mai mari valori înregistrate constant la stațiile din aval, de pe cursul pârâului Călimănel, în timp ce la stațiile din amonte au fost cele mai mici valori. Pe restul cursurilor, nu au fost fluctuații semnificative în cei doi ani de studiu.

Pentru **ANIONII BROMURI**, au fost determinate valori doar în luna august 2017 la stația Bancu-jos – 0,005 mg/l și în luna octombrie 2018 la stația Secu-jos – 0,036 mg/l, pentru restul probelor valorile fiind sub limita de detecție a aparatului.

Pentru **ANIONII NITRIȚI**, valorile determinate au fost cuprinse între 0 mg/l (de fapt sub limita de detecție a aparatului) și 0,08 mg/l, cu o medie de 0,013 mg/l, cea mai mare valoare înregistrată la fiind la stația Călimănel-jos (în Panaci), în timp ce la stația Călimănel-sus (pârâu) au fost înregistrate cele mai mici valori. Pe restul cursurilor, au fost fluctuații semnificative pentru cei doi ani de studiu. Pentru **ANIONII NITRAȚI**, valorile determinate au fost cuprinse între 0,34 mg/l și 2,98 mg/l, cu o medie de 1,52 mg/l, cea mai mare valoare fiind înregistrată la stația Secu-sus, în timp ce la stațiile din amonte ale pârâului Călimănel au fost cele mai mici valori. Pe restul cursurilor, au fost fluctuații semnificative pentru cei doi ani de studiu.

Pentru **ANIONII SULFAȚI**, valorile determinate au fost cuprinse între 6,23 mg/l și 16,23 mg/l, cu o medie de 9,94 mg/l, cele mai mari valori înregistrându-se la stațiile din amonte ale pârâului Călimănel iar cele mai mici valori fiind înregistrate la stația Arinu-jos. Pe restul cursurilor, nu au fost fluctuații semnificative pentru cei doi ani de studiu.

Pentru **ANIONII FOSFAȚI**, nu au fost înregistrate valori pe parcursul studiului la nici una din probele prelevate din cele 10 stații, toate fiind sub limita de detecție a aparatului.

Pentru **CATIONII de AMONIU**, au fost determinate valori peste limita de detecție a aparatului doar în 2018, la stațiile Arinu-jos în luna iunie – 0,057 mg/l și iulie – 0,053 mg/l și la stațiile de la pâraul Bancu în luna iunie: în aval – 0,057 mg / l și în amonte – 0,049 mg / l. În restul probelor valorile pentru acești cationi au fost sub limita de detecție a aparatului.

Pentru **CATIONII de LITIU**, nu au fost înregistrate valori pe parcursul studiului la nici una din probele prelevate din cele 10 stații, toate fiind sub limita de detecție a aparatului.

Pentru **CATIONII de SODIU**, valorile determinate au fost cuprinse între 1,27 mg/l și 4,54 mg/l, cu o medie de 2,35 mg/l, cu cele mai mari valori înregistrate la stațiile din aval ale pâraului Călimănel, în timp ce la stația Arinu-sus au fost cele mai mici valori. Pe restul cursurilor, au fost fluctuații semnificative în cei doi ani de studiu.

Pentru **CATIONII de POTASIU**, valorile determinate au fost cuprinse între 0 mg/l (de fapt sub limita de detecție a aparatului) și 2,37 mg/l, cu o medie de 0,97 mg/l, cu cele mai mari valori înregistrate la stația Călimănel-jos (în Panaci), în timp ce la Călimănel-sus (pârâu) sus au fost cele mai mici valori. Pe restul cursurilor, au fost fluctuații semnificative în cei doi ani de studiu.

Pentru **CATIONII de CALCIU**, valorile determinate au fost cuprinse între 2,58 mg/l și 58,62 mg/l, cu o medie de 23,86 mg/l, cu cele mai mari valori înregistrate la stațiile de pe pâraul Secu, în timp ce la Călimănel-sus (pârâu) au fost cele mai mici valori. Pe restul cursurilor, au fost fluctuații în cei doi ani de studiu.

Pentru **CATIONII de MAGNEZIU**, valorile determinate au fost cuprinse între 1,53 mg/l și 10,57 mg/l, cu o medie de 4,7 mg/l, cu cele mai mari valori înregistrate la stația Arinu-sus, în timp ce la stațiile de pe pâraul Secu, în mod special cea din amonte, au fost cele mai mici valori. Pe restul cursurilor, au fost fluctuații în cei doi ani de studiu.

CONCLUZII

Principala concluzie a studiului este faptul că emisarii urmăriți au proprietăți fizico-chimice care se apropie de standardele impuse pentru apele minerale naturale, resursă geologică principală pentru bazinul Dornelor, descoperită și utilizată de peste 300 de ani. Activitatea antropică reprezentată în principal de creșterea animalelor, în mare parte în sistem extensiv (ecologic) pare a nu avea un efect negativ asupra calității cursurilor de apă din zonă. Anumiți parametri au avut o evoluție în funcție de

sezon, de debit, de fenomene meteorologice extreme (ploi torențiale cu cantități semnificative de apă), de locul de prelevare, adică în amonte sau în aval comunităților umane și nu în ultimul rând de structura geologică a masivelor muntoase din care izvorăsc pâraiele luate în studiu.

MULȚUMIRI

Realizarea studiului a fost susținută de colegii din cadrul laboratorului de analize fizico-chimice al societății Carpathian Springs, în cadrul căreia s-au realizat toate analizele.

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

- Antonescu C.S., *Biologia apelor*, 1963, 31-34
 C. Pătroescu, I. Gănescu 1980 - *Analiza apelor*, 26-28, 154-156, 241-242
 Tudor D. Ionescu, Șerban Constaninescu, Georgel Marcoci, Maria Moțoc, Ion Petre 1968 - *Analiza apelor*, p 15-24, 101-105, 276-278
 Surugiu Victor 2008 - *Limnologie și saprobiologie*, 36-39, 115-119
<https://lege5.ro/Gratuit/gmydqmqgaza/legea-nr-243-2018-privind-aprobarea-ordonantei-de-urgenta-a-guvernului-nr-78-2017-pentru-modificarea-si-completarea-legii-aperor-nr-107-1996>
Administrația Națională "Apele Române" - Administrația Bazinală de Apă Siret Bacău - Punct de lucru stabil Vatra Dornei, Monitorizare debite Vatra Dornei