UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA
INSTITUTUL DE ZOOLOGIE

Natalia BORODIN

MIGRAŢIA ELEMENTELOR NUTRITIVE ŞI ROLUL LOR ÎN ECOSISTEMELE FLUVIULUI NISTRU ŞI RÂULUI PRUT



UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA
INSTITUTUL DE ZOOLOGIE

Natalia BORODIN

MIGRAŢIA ELEMENTELOR NUTRITIVE ŞI ROLUL LOR ÎN ECOSISTEMELE FLUVIULUI NISTRU ŞI RÂULUI PRUT

CHIŞINĂU, 2026

CZU 574.5
B 69

Monografia a fost examinată și aprobată spre publicare de Consiliul Științific al Institutului de Zoologie al USM, proces-verbal Nr. 7 din 03 noiembrie 2025 și de Consiliul Științific al USM, proces-verbal nr. 12 din 05 noiembrie 2025.

Redactor științific:

Elena ZUBCOV, academician AȘM, profesor cercetător, doctor habilitat în științe biologice

Referenţi ştiinţifici:

Laurenția UNGUREANU, membru corespondent AȘM, profesor cercetător, doctor habilitat în științe biologice

Lucia BILEȚCHI, doctor în științe biologice, conferențiar

În monografie sunt incluse rezultatele multianuale (2016-2024), realizate în cadrul Laboratorului de Hidrobiologie și Ecotoxicologie al Institutului de Zoologie, precum și sinteza datelor științifice din literatura de specialitate privind migraţia elementelor nutritive şi rolul lor în ecosistemele fluviului Nistru şi râului Prut. În lucrare este descrisă dinamica multianuală, spațială și sezonieră a compușilor de azot și fosfor sub influența factorilor de mediu, estimată calitatea apei în fluviul Nistru și râul Prut. Au fost analizate diferite raporturi dintre compușii biogeni importanți în funcționarea ecosistemelor acvatice.

Lucrarea este relevantă pentru specialiștii din domeniul hidrochimiei, hidrobiologiei, ecologiei acvatice. Este recomandată studenților de la licență, masteranzilor, doctoranzilor, precum și cercetătorilor științifici, colaboratorilor organizațiilor de mediu.

Tipar: Print-Caro, mun. Chișinău, str. Columna, 170

Descrierea CIP a Camerei Naționale a Cărții Republica Moldova

Borodin, Natalia.

Migraţia elementelor nutritive şi rolul lor în ecosistemele fluviului Nistru şi râului Prut / Natalia Borodin; redactor ştiinţific: Elena Zubcov; referenţi ştiinţifici: Laurenţia Ungureanu, Lucia Bileţchi; Universitatea de Stat din Moldova, Institutul de Zoologie. – Chişinău: [S. n.], 2026 (Print-Caro). – 168 p.: fig., tab. color. Bibliogr.: p. 151-168 (353 tit.). – [50] ex.

ISBN 978-5-85748-281-0.

Monografia este elaborată în cadrul subprogramului 010701 realizat la Institutul de Zoologie, conține rezultate obținute în cadrul proiectelor naționale și internaționale: 09.832.08.07A, 11.817.08.13F, 11.817.08.15A, MIS ETC 1150, MIS ETC 1676, BSB165, 15.817.02.27A, 20.80009.7007.06.

https://doi.org/10.53937/9785857482810

© Borodin Natalia, 2026

CUPRINS

INTRODUCERE 6

CAPITOLUL I. FUNDAMENTE TEORETICE ȘI CONCEPTE CHEIE 10

1.1. Noțiune. Clasificarea elementelor nutritive 10

1.2. Principalele pocese fundamnetale implicate în ciclul elementelor nutritive în ecosistemele acvatice 13

1.2.1. Circuitul biogeochimic al azotului 20

1.2.2. Circuitul biogeochimic al fosforului 23

1.2.3. Circuitul biogeochimic al siliciului 26

CAPITOLUL II. IMPORTANȚA ELEMENTELOR NUTITIVE ÎN FUNCȚIONAREA ECOSISTEMELOR ACVATICE ȘI ROLUL FACTORILOR NATURALI ȘI ANTROPICI ÎN MIGRAȚIA LOR 29

2.1. Importanța elementelor nutritive (azot, fosfor, siliciu) în funcționarea ecosistemelor acvatice 29

2.2. Relația dintre diferite forme ale elementelor nutritive și impactul asupra funcționării ecosistemelor acvatice 34

2.3. Factorii naturali şi antropici determinanţi în migraţia elementelor nutritive în fluviul Nistru şi râul Prut 40

CAPITOLUL III. CONTEXTUL GEOGRAFIC ȘI ECOLOGIC AL FLUVIULUI NISTRU ȘI RÂULUI PRUT 47

3.1. Fluviul Nistru – caracteristica geografică și ecologică 47

3.2. Râul Prut – caracteristica geografică și ecologică 48

3.3. Amplasarea stațiilor de prelevare și metodologia de investigare a calității apelor în ecosistemele fluviului Nistru și râului Prut 50

CAPITOLUL IV. DINAMICA ELEMENTELOR NUTRITIVE ÎN FLUVIUL NISTRU ȘI RÂUL PRUT 54

4.1. Dinamica multianuală, sezonieră a compușilor de azot în fluviul Nistru și râul Prut (azot mineral, azot organic, azot total) 54

4.2. Dinamica multianuală, sezonieră a compușilor de fosfor în fluviul Nistru și râul Prut (fosfor mineral, fosfor organic, fosfor total) 111

4.3. Dinamica mutianuală a siliciului în fluviul Nistru și râul Prut 136

4.4. Raportul dintre compușii azotului și fosforului în funcționarea ecosistemelor fluviului Nistru și râului Prut 138

CAPITOLUL V. CALITATEA APEI FLUVIULUI NISTRU ȘI RÂULUI PRUT EVALUATĂ CONFORM CONȚINUTULUI ELEMENTELOR NUTRITIVE 143

5.1. Estimarea calității apei în fluviul Nistru 146

5.2. Estimarea calității apei în râul Prut 149

BIBLIOGRAFIE 151

MULȚUMIRI

Îmi exprim profunda recunoștinţă și considerație față de doamna academician, profesor cercetător, doctor habilitat ZUBCOV Elena, șef al Laboratorului „Hidrobiologie și Ecotoxicologie” al Institutului de Zoologie, pentru îndrumarea științifică de înaltă valoare și sprijinul constant oferit atât în realizarea cercetărilor incluse în această monografie, cât și pe parcursul întregii mele cariere științifice.

Adresez sincere mulțumiri doamnei UNGUREANU Laurenția, directorul Institutului de Zoologie al USM și academicianului TODERAȘ Ion, pentru susținerea continuă a activităților de cercetare și pentru menținerea unui climat științific de înaltă calitate, profesionalism și rigoare academică, care a contribuit semnificativ la realizarea acestei lucrări.

Aduc mulţumiri colegilor din cadrul Laboratorului „Hidrobiologie și Ecotoxicologie” pentru colaborarea atât în cadrul expedițiilor de teren cu colectarea probelor hidrochimice cât și colaborare științifică: ȘUBERNEȚCHI Igor dr. în șt.biol., BAGRIN Nina, dr. în șt.biol., conferențiar, MUNJIU Oxana, dr. în șt.biol., conferențiar, ZUBCOV Natalia, dr. în șt. biol., conferențiar, TUMANOVA Daria, dr. în șt.biol., LEBEDENCO Liubovi, dr. în șt.biol., NEGRU Maria, dr. în șt.biol., JURMINSKAIA Olga, dr. în șt.biol., CIORBA Petru, cerc. șt.

Mulțumesc părinților și familiei mele pentru susținerea și înțelegerea oferită!

INTRODUCERE

Investigarea proceselor de migrație a componentelor biogene în ecosistemele acvatice reprezintă, la etapa actuală, un domeniu de interes științific și aplicativ de mare relevanță, având implicații profunde în înțelegerea factorilor ce reglează ciclurile biogeochimice. Această cercetare reflectă esența ecologică a acestor procese, analizează procesele producţionale-destrucţionale, evaluează mecanismele de autoepurare și poluare secundară, precum și nivelul de troficitate și capacitatea de adaptare a ecosistemelor acvatice.

Acumularea noilor cunoștințe permit stabilirea legităților de migrație și acumulare a elementelor nutritive sub aspectul schimbărilor factorilor naturali și antropici ce stau ca fundament la dezvoltarea bazelor științifice ale funcționării ecosistemelor acvatice și a valorificării lor durabile.

Elementele biogene sunt componenţii vitali în funcționarea ecosistemelor acvatice, a căror prezenţă sau lipsă în mod direct influenţează dezvoltarea tuturor organismelor acvatice, deci şi productivitatea totală a ecosistemelor acvatice, calitatea apei şi nivelul ei de poluare.

Studierea formelor de migrare a elementelor biogene, a nivelului de bioacumulare în hidrobionți și depunerile subacvatice constituie o direcție de cercetare fundamentală care permite evaluarea circuitului lor în ecosistemele acvatice și furnizează descrierea detaliată în timp și spațiu a stării ecosistemelor acvatice. De asemenea, această cercetare contribuie la elaborarea unor strategii de gestionare rațională a resurselor acvatice.

În Republica Moldova calitatea apelor râurilor transfrontaliere, Nistru şi Prut se caracterizează printr-un nivel de poluare şi antropizare, cauzat în mod special de activitățile antropice exercitate în bazinele hidrografice ale acestora, care determină modificări semnificative în procesele de transformare și migrație a elementelor nutritive. Astfel, degradarea calității apei reprezintă o problemă actuală complexă cu multiple cauze și consecințe, necesitând abordări de management eficient pentru valorificarea durabilă și protecție a resurselor acvatice.

Ecosistemele acvatice din bazinul hidrografic al fluviului Nistru și râului Prut joacă un rol esențial în menținerea unor zone umede de importanță internațională, precum şi starea ecosistemului Mării Negre. În ultimele decenii, datorită exploatării intense, în toate scopurile şi necesităţile economice ale Republicii Moldova și a țărilor vecine, Ucraina și România, calitatea apelor ecosistemelor acvatice de pe teritoriul Republicii Moldova a suferit modificări esenţiale.

Una dintre cele mai acute probleme ecologice întâlnită în aceste bazine hidrografice este procesul de *eutrofizare* – fenomen rezultat din încărcarea

apelor cu compuși ai elementelor biogene proveniți atât din surse naturale, cât și, în special, din activități antropice.

Procesul de eutrofizare constituie un rezultat tipic al destabilizării mecanismelor de funcționare a hidrobiocenozelor provocate de sporirea sau schimbarea raportului între diferite elemente nutritive. Din acest motiv, problema monitorizării poluării apelor de suprafaţă şi epuizarea acestora reprezintă una dintre cele mai mari provocări globale de astăzi. O cauză semnificativă a degradării calității apei o reprezintă impactul factorilor antropici, inclusiv fenomenul de urbanizare care, prin dezvoltarea industriei, agriculturii, infrastructurii de transport, etc. crește considerabil presiunea asupra ecosistemelor acvatice. Această problemă globală reprezintă amenințări serioase pentru ecosistemele acvatice și sănătatea umană. Procesul de eutrofizare a devenit o provocare globală de mediu pentru gestionarea râurilor, lacurilor, în special în contexte europene [211, 174, 75, 261, 121]. Potrivit unui raport al Programului Națiunilor Unite pentru Mediu [253], peste 40% din corpurile de apă din întreaga lume suferă de eutrofizare moderată sau puternică. Eutrofizarea a devenit o mare preocupare internațională din cauza consecințelor sale economice și ecologice, manifestându-se prin focare frecvente de înflorire algală amenințând sănătatea populației [155, 117]. Acumularea excesului de nutrienți poate duce la formarea unui mediu hipoxic și la deterioarea calității apei [128], ambele fiind dăunătoare funcționării normale a corpurilor de apă. Concentrațiile ridicate de azot și fosfor pot cauza în mod direct înmulțirea algelor dăunătoare (cianobacterii) în lacuri, râuri și alte ecosisteme acvatice, fiind urmată și de sporirea macrofitelor [174]. Tot mai frecvent în literatura științifică contemporană se descrie relația clară dintre schimbările climatice și procesul de eutrofizare. Cercetările recente, subliniează impactul semnificativ al schimbărilor climatice asupra încărcăturii de nutrienți din ecosistemele acvatice, accentuând tendința de accelerare a eutrofizării. Aceste studii arată că modificările de temperatură, precipitații și alți factori climatici influențează direct fluxul de substanțe nutritive, contribuind la proliferarea excesivă a algelor și la degradarea calității apei. Astfel, schimbările climatice sunt recunoscute ca un factor esențial în agravarea fenomenului de eutrofizare, necesitând abordări integrate pentru gestionarea durabilă a resurselor acvatice.

Prin urmare, rezultatele cercetărilor, stabilirea legităţilor de migrare a elementelor nutritive sunt fundamentale pentru elaborarea recomandărilor pentru restabilirea productivității ecosistemelor acvatice, valorificarea lor rațională și gestionare durabilă.

Importanța esențială a apei în viața omului a impus necesitatea dezvoltării principiilor de monitorizare ecologică a ecosistemelor acvatice. De asemenea, cercetătorii din Republica Moldova sunt preocupați și dedicați îmbunătățirii sistemelor regionale de monitorizare, promovând intens concepţia

de *monitoring integrat* al ecosistemelor acvatice care include atât analiza structurii și stării funcționale a principalelor grupuri de hidrobionți – bacterioplancton, fitoplancton, zooplancton, zoobentos, macrofite, faună piscicolă, cât și evaluarea calității apei ca mediu de viață al acestora.

În această monografie sunt prezentate rezultatele cercetărilor hidrochimice complexe multianuale, desfășurate în cadrul Laboratorului de Hidrobiologie și Ecotoxicologie între anii 2016 și 2024, privind dinamica migrației elementelor biogene, în special a compușilor azotului, fosforului și siliciului în ecosistemele acvatice ale fluviului Nistru și râului Prut. Studiul integrează influența complexă a factorilor naturali și antropici și evidențiază aspectele fundamentale ale monitorizării ecosistemelor acvatice, precum și utilizarea durabilă a resurselor acvatice.

Regimul hidrologic, hidrobiologic și hidrochimic al fluviului Nistru și al râului Prut a fost și continuă să fie obiectul unor cercetări complexe [44, 77, 80, 179, 252], în contextul reglării cursului fl. Nistru, care de-a lungul anilor a provocat procese ireversibile de degradare a ecosistemului acvatic; extinderii suprafețelor arabile prin defrișarea pădurilor; creșterii utilizării tehnicii agricole mecanizate (arat profund) și aplicării îngrășămintelor. Dezvoltarea agriculturii, începută acum aproximativ 40 de ani, a avut drept consecință creșterea impactului asupra mediului înconjurător și a modificat semnificativ cantitățile și raportul dintre formele elementelor biogene atât în ecosistemele terestre, cât și în cele acvatice. În acest context, ecosistemele acvatice au acționat ca depozite pentru poluanți precum compușii organici, elementele biogene, pesticidele, produsele petroliere sau ionii metalelor grele [113, 282]. Odată colectați din bazinele hidrografice, acești poluanți au pătruns direct în fluviul Nistru și râul Prut, determinând creșterea conținutului elementelor biogene [79, 114,].

Calitatea apei fluviului Nistru și a râului Prut, evaluată pe baza indicilor hidrochimici, a corespuns în ultimii ani Indicelui Poluării Apei (IPA) claselor II–III (curată – moderat poluată). În schimb, rîurile mici au fost încadrate la clasele IV–V (poluate – foarte poluate), fenomen explicat prin creșterea presiunii antropice asupra bazinelor hidrografice, acumularea poluanților și influența factorilor naturali asupra capacității ecosistemelor acvatice de autoepurare. Modificarea calității apei fluviului Nistru și a râului Prut este influențată atât la nivel transfrontalier [35, 46, 114], cât și regional, prin contribuția afluenților acestora [43, 25]. În special, afluenții fluviului Nistru [102], în mod deosebit râurile Răut și Bâc [45, 79, 288, 30, 300] au un rol esențial în determinarea schimbărilor calității apei.

Deși la sfârșitul anilor ’90 s-a înregistrat o reducere a cazurilor de poluare cu fertilizanți a apei fluviului Nistru și a râului Prut, problema pătrunderii directe sau insuficient tratate a apelor menajere și comunale în ecosistemele acvatice investigate rămâne acută. Astfel, apa fluviului Nistru și a râului Prut

este clasificată pe diferite sectoare, conform noului regulament [201], ca apă poluată și periodic foarte poluată pe baza parametrilor microbiologici [185, 237, 147], iar conform indicatorilor chimici este încadrată ca apă moderat poluată [25, 230, 186, 283].

Evaluarea stării ecologice a apelor de suprafață, inclusiv a compoziției chimice a apei este una din prioritățile impuse de Directiva Cadru Apă 2000/60. Aceasta reflectă calitatea structurii și funcționării corpului de apă și arată impactul combinat al presiunilor, cum ar fi poluarea, degradarea și schimbările climatice. Această directivă prevede ca toate corpurile de apă să atingă starea bună până în 2027 [349, 69].

În cadrul prezentelor cercetări, un rol fundamental l-a avut valorificarea datelor multianuale obținute de Laboratorul de Hidrobiologie și Ecotoxicologie, care oferă informații detaliate privind conținutul și distribuția elementelor biogene în ecosistemele acvatice investigate. Aceste date au constituit baza comparativă pentru evaluarea variațiilor spațiale și temporale ale concentrațiilor nutrienților, permițând o interpretare riguroasă a proceselor de migrare, acumulare și transformare a substanțelor nutritive în ecosistemele fluviului Nistru și ale râului Prut.

CAPITOLUL I
FUNDAMENTE TEORETICE ȘI CONCEPTE CHEIE

1.1. Noțiune. Clasificarea elementelor nutritive

Macroelementele nutritive, precum azotul, fosforul și sisliciul, au un rol fundamental în funcționarea și echilibrul ecosistemelor acvatice, datorită proprietăților lor chimice și biochimice distinctive. Aceste elemente sunt ușor asimilabile de către organismele acvatice, pot fi acumulate și stocate în biomasa vie și contribuie la formarea unei game variate de compuși organici, atât stabili cât și ușor degradabili. Prin aceste caracteristici, ele pot fi ușor transformate și transportate în cadrul ecosistemelor acvatice, sub influența factorilor naturali (hidrologici, fizico-chimici, biologici) și a activităților umane, facilitând migrația lor între diferite sisteme ecologice apă, sedimente acvatice, hidrobionți. Mobilitatea lor între comportamentele mediului face ca azotul, fosforul și siliciul să fie componente esențiale ale ciclurilor biogeochimice și să joace un rol crucial în menținerea stabilității și productivității ecosistemelor acvatice.

Conform definiției propusă de Alekin O.A., citat de Корж В.Д. [317], elementele biogene (din grecescul *bios* – „viață” și *genos* – „origine”) sunt considerate acele substanțe chimice indispensabile menținerii și dezvoltării vieții acvatice. În această categorie sunt incluse compușii azotului (ionii de amoniu, ionii nitriți, ionii nitrați, azot mineral și azot organic), compușii fosforului (mineral, organic și total), precum și siliciul și fierul. Clasificarea este completată de prezența unor microelemente, atât metale, cât și nemetale, care deși sunt necesare în cantități reduse, au un rol vital în reglarea proceselor metabolice și ecologice, în final la funcționarea ecosisitemelor acvatice. Această abordare constituie una dintre clasificările clasice, consacrate în domeniile hidrochimiei, hidrobiologiei și ecologiei acvatice, fiind aplicată în mod constant în studiile fundamentale și aplicative asupra ciclurilor biogeochimice și evaluării calității mediului acvatic. Definiția lui Alekin a constituit un reper pentru dezvoltarea ulterioară a cercetărilopr privind interacțiunile dintre elementele nutritive și organismele acvatice, dar și pentru înțelegerea proceselor de autoreglare ale ecosistemelor.

Relevanța acestei clasificări persistă și în prezent, întrucât azotul, fosforul, siliciul continuă să fie recunoscuți drept factori limitativi ai productivității primare, având o influență directă asupra creșterii și dezvoltării fitoplanctonului și macrofitelor. În același timp, raporturile dintre aceste elemente constituie indicatori importanți în diagnosticarea stării trofice a apelor și evaluarea riscului de eutrofizare. Astfel, chiar dacă cercetările moderne in-

clud și alți parametri, clasificarea tradițională a elementelor biogene propusă de către Alekin rămâne o referință metodologică de bază, care asigură continuitatea și comparabilitatea studiilor ecologice.

În viziunea lui Slesarev V.I. [334], elementele biogene sunt definite ca fiind acele componente fundamentale indispensabile formării și susținerii funcțiilor vitale ale celulelor vii. Autorul argumentează că, prin acțiunea selecției naturale, la baza organizării sistemelor vii s-au păstrat doar șase elemente esențiale: carbonul (C), hidrogenul (H), oxigenul (O), azotul (N), fosforul (P) și sulful (S). Acestea sunt denumite „elemente organogene", întrucât constituie scheletul structural și functional al compușilor organici, participând activ la procesele metabolice, la transferul de energie și la menținerea homeostaziei organismelor.

Fracția de masă a acestor elemente în organismul uman constituie aproximativ 93,7%, dintre care: carbon – 21%, hidrogen – 9,7%, oxigen – 62,4%, azot – 3,1%, fosfor – 0,95% și sulf – 0,16%. Pentru elementele organogene este caracteristică, în primul rând, varietatea excepțională a legăturilor chimice pe care le pot forma, fapt ce determină diversitatea biomoleculelor întâlnite în organismele vii. De asemenea, aceste elemente posedă capacitatea de a forma compuși solubili în apă, proprietate care favorizează acumularea lor în organisme, în condițiile în care apa reprezintă peste 60% din masa corporală [334]. Rolul esențial al elementelor organogene constă în participarea lor la formarea biomoleculelor fundamentale vieții, precum proteinele, lipidele, glucidele, acizii nucleici și alte clase de compuși organici [131]. Totodată, ele sunt indispensabile pentru desfășurarea proceselor celulare vitale, asigurând atât funcțiile structurale, cât și pe cele metabolice ale celulei. Astfel, aceste elemente reprezintă baza structurală și funcțională a tuturor formelor de viață [233].

Pe lângă elementele organogene, la desfășurarea proceselor vitale – în special la metabolism și la schimbul de substanțe – participă direct zece elemente esențiale: K, Na, Ca, Mg, Mn, Fe, Co, Cu, Zn și Mo, denumite sugestiv „metalele vieții". Acestea îndeplinesc funcții fundamentale, variind de la menținerea echilibrului osmotic și transmiterea semnalelor nervoase (Na, K, Ca), până la activarea unor enzime-cheie și participarea la procese redox (Fe, Cu, Mn). De asemenea, elemente precum cobaltul și molibdenul au un rol specific în sinteza vitaminei B_{12} și, respectiv, în reacțiile de fixare a azotului, subliniind importanța lor în reglarea metabolismului celular și în stabilitatea ecosistemelor acvatice.

Toate „metalele vieții" din organism se găsesc fie sub formă cationică, fie sub formă de ioni care intră în structura unor complecși stabili asociați cu bioliganzii (proteine, acizi nucleici, polizaharide). Această proprietate le conferă capacitatea de a participa activ la procesele biochimice fundamentale, de la cataliza enzimatică până la transportul și depozitarea substanțelor

esențiale. Atât elementele organogene, cât și metalele vieții, nu se limitează doar la sfera organismelor vii, ci sunt distribuite pe scară largă în litosferă și hidrosferă, unde constituie rezerve naturale și surse primare pentru biosferă. Această omniprezență reflectă unitatea dintre mediul abiotic și cel biotic și explică interdependența dintre ciclurile geochimice și metabolismul organismelor.

Conform ipotezei formulate de V.I. Vernadsky, între compoziția elementară a organismelor vii, a oceanului planetar și a scoarței terestre există relații fundamentale, care evidențiază unitatea dintre natura vie și cea nevie. Lucrările sale de referință în domeniul biogeochimiei [306, 307], prin care a pus bazele științei privind rolul geochimic al organismelor în migrarea elementelor chimice în mediu, au demonstrat că analiza și înțelegerea migrației biogene a elementelor constituie una dintre direcțiile esențiale de cercetare a Biosferei.

Potrivit conceptului elaborat de V.I. Vernadsky, prin noțiunea de „migrație biogenă" a elementelor se înțelege transferul acestora prin intermediul proceselor vitale ale organismelor, prima lor trăsătură esențială fiind schimbul continuu de masă și energie cu mediul înconjurător. S-a demonstrat că compoziția chimică a organismelor vii se află într-o legătură strânsă cu compoziția mediului în care acestea trăiesc, existând o relație de interdependență care evidențiază unitatea dintre natura vie și cea nevie. Această interconexiune reflectă una dintre legile fundamentale ale dialecticii – transformarea treptată a cantității în calitate – și subliniază caracterul dinamic și evolutiv al proceselor biogeochimice.

Elementele biogene sunt acele elemente esențiale care susțin sinteza, structura și funcțiile vitale ale celulelor din organism.

Determinarea completă a tuturor elementelor biogene este, în prezent, dificilă, din cauza concentrațiilor lor extrem de mici și a complexității funcțiilor biologice.

Elementele prezente în organism în proporții mai mari de 10^{-3} % sunt denumite macroelemente și contribuie la formarea țesuturilor și la menținerea homeostaziei osmotică, hidro-electrolitică, acido-bazică, oxido-reducătoare și metal-ligand.

Elementele cuprinse între 10^{-6} și 10^{-3} % sunt denumite microelemente. Acestea sunt componente ale enzimelor, hormonilor, vitaminelor și altor compuși biologic activi, jucând un rol esențial în reglarea și activarea proceselor metabolice.

1.2. Principalele procese fundamentale implicate în ciclul elementelor nutritive în ecosistemele acvatice

Migrarea biogenă a elementelor nutritive reprezintă ansamblul proceselor biologice, chimice și fizice prin care elementele chimice esențiale vieții (C, N, P, Si, etc.) circulă continuu între mediul abiotic (apă, aer, sol, sedimente) și biotic (organismele vii).

Pentru a înțelege dinamica migrației biogene a elementelor nutritive în ecosistemele acvatice, este necesară evidențierea principalelor procese prin care aceste elemente sunt transformate, transferate și reciclate. În linii mari, migrarea este determinată de trei categorii fundamentale de procese: biologice, care implică activitatea directă a organismelor; chimice, care controlează transformările și mobilitatea elementelor; și antropice, generate de activitățile umane și cu rol perturbator asupra ciclurilor naturale.

Prezentarea comparativă a acestor procese (Tab. 1.2.1) permite o privire integrată asupra interacțiunilor dintre componentele ecosistemului și relevă importanța echilibrului dintre mecanismele naturale și influențele externe.

Tabelul 1.2.1. Procese implicate în migrarea biogenă a elementelor nutritive

Tip de procese	Exemple principale	Rol în migrarea elementelor nutritive	Impact ecologic
Biologice	– absorbția și asimilarea de către fitoplancton, macrofite, bacterii și alte organisme acvatice; – descompunerea materiei organice de către bacterii heterotrofe și fungi; – fixarea biologică a N_2 de către diazotrofi; – respirația și excreția; – bioacumularea și transferul trofic;	Integrează nutrienții în biomasa vie, îi redistribuie prin lanțurile trofice și îi reintroduc în mediu sub forme minerale disponibile	Mențin reciclarea nutrienților, productivitatea și echilibrul ecosistemelor.
Chimice	– alterarea chimică a rocilor; – procese Redox; – precipitația fosfaților și silicaților; – adsorbția / desorbția pe particule; – mineralizarea și nitrificarea; – eutrofizarea (modificări chimice induse de excesul de nutrienți).	– transformă elementele din forme organice → anorganice sau solubile → insolubile; – controlează mobilitatea și biodisponibilitatea nutrienților	– reglează disponibilitatea nutrienților pentru organisme; pot conduce la sechestrare sau eliberarea masivă a elementelor din sedimente.

Tip de procese	Exemple principale	Rol în migrarea elementelor nutritive	Impact ecologic
Antropice	– fertilizare agricolă (îngrășăminte minerale, organice); – deversări urbane și industriale; – modificarea regimului hidrologic (baraje, acumulări); – depuneri atmosferice de N și S; – schimbări climatice induse de om.	– amplifică intrările de nutrienți în ecosisteme și modifică procesele naturale de migrare	– determină eutrofizarea, dezechilibre trofice, pierderea biodiversității, perturbarea autoreglării ecosistemelor

Procesele biologice constituie motorul principal al ciclurilor biogeochimice, asigurând transformarea, redistribuirea și reciclarea elementelor nutritive în ecosistemele acvatice. Acestea implică atât microorganismele (bacterii, alge, fungi), cât și organismele superioare (macrofite, nevertebrate, pești), care, prin interacțiunea lor, mențin echilibrul metabolic și funcționalitatea ecosistemelor.

Bacteriile nitrificante, descompunătoarele și alte microorganisme acvatice catalizează procese precum mineralizarea, nitratarea sau denitrificarea, influențând eficiența reciclării nutrienților (Tab.1.2.2).

Tabel 1.2.2. Procese chimice și elemente principale implicate în funcționare ecosistemelor acvatice

Element	Forme chimice principale	Procese chimice	Impact asupra ecosistemului
N	NH_4^+, NO_2^-, NO_3^-, N_2	Mineralizare, nitratare, denitrificare	Disponibilitate pentru fitoplancton, controlul poluării
P	PO_4^{3-}, compuși organici	Mineralizare, adsorbție/desorbție, precipitare	Productivitate primară, risc de eutrofizare
C	CO_2, HCO_3^-, compuși organici	Fotosinteză, respirație, mineralizare	Bază energetică pentru ecosistem
Fe	Fe^{2+}, Fe^{3+}	Redox, complexare	Disponibilitate pentru enzime și fotosinteză
S	SO_4^{2-}, H_2S	Redox, mineralizare	Ciclu sulfuric, influențează pH-ul și microflora

➦ **Absorbția și asimilarea nutrienților**

Fitoplanctonul, macrofitele și bacteriile reprezintă principalii consumatori primari de nutrienți anorganici (ortofosfați, nitrați, amoniu, siliciu), pe care îi încorporează în structurile celulare și în metabolismul energetic. Hidrobionții, prin hrănirea cu producători primari și detritus, asimilează indirect aceste elemente. Astfel, absorbția și asimilarea constituie prima etapă a migrației biogene, prin care elementele din mediu devin parte integrantă a biomasei.

➦ **Descompunerea materiei organice**

Materia organică moartă, provenită din resturi vegetale și animale, este degradată de către bacterii heterotrofe și fungi. În cadrul acestui proces, elementele organice complexe (proteine, lipide, carbohidrați, fosfolipide) sunt transformate în compuși minerali (NH_4^+, PO_4^{3-}, CO_2), accesibili din nou pentru producătorii primari. Această descompunere menține circuitul nutrienților activ și previne acumularea excesivă de detritus.

➦ **Fixarea biologică a azotului**

Diazotrofii precum cianobacteriile sau bacteriile simbiotice sunt capabile să reducă azotul molecular (N_2), inaccesibil pentru majoritatea organismelor, în forme asimilabile precum amoniacul (NH_3). Acest proces crește disponibilitatea azotului în ecosistem și susține productivitatea primară, mai ales în medii unde azotul mineral este deficitar.

➦ **Respirația și excreția**

Organismele acvatice, prin metabolismul lor, descompun compușii organici asimilați, eliberând sub formă de produse finale CO_2, NH_4^+, și alți compuși minerali. Aceste substanțe revin în mediu și devin surse reutilizabile de elemente nutritive pentru fitoplancton și bacterii. Astfel, respirația și excreția reprezintă mecanisme fundamentale prin care ciclurile biogeochimice sunt menținute active.

➦ **Bioacumularea și transferul trofic**

Nutrienții absorbiți de producătorii primari sunt transferați de-a lungul lanțurilor trofice prin consumul succesiv, de la fitoplancton la zooplancton și ulterior către pești, precum și prin intermediul nevertebratelor bentonice, care pot constitui verigi intermediare sau surse trofice pentru pești. Acest flux trofic nu doar redistribuie elementele nutritive între compartimentele ecosistemului, ci determină și fenomene de bioacumulare, în special pentru compușii dificil biodegradabili. În plus, interacțiunea dintre pești și organismele bentonice are un rol esențial în reciclarea elementelor prin excreție și sedimentare.

Procesele chimice joacă un rol fundamental în ciclurile biogeochimice, asigurând transformarea elementelor nutritive în forme accesibile organismelor, dar și stocarea lor în sedimente sau compuși insolubili. Aceste procese

au loc atât în stratul de apă, cât și la interfața apă–sediment, fiind influențate de condițiile de pH, potențial redox și aportul de materie organică.

➦ **Alterarea chimică a rocilor**

Prin procese de alterare chimică a mineralelor silicatice și fosfatice, are loc eliberarea treptată a siliciului, fosforului, calciului și altor ioni esențiali în apă. Această sursă exogenă reprezintă unul dintre factorii principali ai alimentării ecosistemelor acvatice cu nutrienți, în special în zonele cu eroziune activă și aport fluvial ridicat.

➦ **Procese redox și precipitare**

Transformările de tip oxidare-reducere reglează mobilitatea și solubilitatea elementelor, implicând transferul de electroni între substanțe chimice și determină starea de oxidare a elementelor nutritive. În ciclul azotului, de exemplu, aceste procese permit trecerea de la N_2 la NH_4^+, NO_2^-, NO_3^- și înapoi la N_2, prin procese de fixare, amonificare, nitrificare și denitrificare. Oxidarea compușilor organici fosforici generează PO_4^{3-}, forma disponibilă pentru organismele acvatice. Astfel, procesele redox controlează solubilitatea și biodisponibilitatea nutrienților. Fierul și manganul, de exemplu, se pot afla sub forme solubile (Fe^{2+}, Mn^{2+}) în condiții reducătoare, dar precipită sub formă de oxizi sau hidroxizi în mediu oxigenat, reținând concomitent fosfații. Precipitația calciului și magneziului cu fosforul conduce la formarea de compuși insolubili ($Ca_3(PO_4)_2$), reducând temporar disponibilitatea acestui element pentru organisme, afectând productivitatea primară.

➦ **Complexare**

Formarea complexelor stabile între metale și liganzi organici sau anorganici controlează transportul și disponibilitatea elementelor. Metale precum Fe, Cu sau Zn se leagă de acizi organici sau proteine, fiind esențiale pentru funcționarea enzimelor și metabolismul biologic.

➦ **Mineralizarea**

Materia organică provenită în urma pieirii organismelor sau excreții este supusă procesului de mineralizare, în urma căruia compușii organici ai carbonului, azotului și fosforului se transformă în forme minerale simple (CO_2, NH_4^+, PO_4^{3-}). Aceste procese asigură resursele necesare pentru organismele autotrofe și mențin continuitatea ciclurilor biogeochimice.

➦ **Eutrofizare și acumularea materiei organice**

Un aport excesiv de nutrienți (în special azot și fosfor) din surse naturale sau antropice conduce la eutrofizare, fenomen ce determină acumularea de materie organică și consumul accelerat de oxigen. Schimbările chimice asociate eutrofizării (condiții anoxice, reducerea oxizilor de fier și mangan, eliberarea fosforului din sedimente) modifică profund migrarea elementelor

nutritive, ducând la retroalimentarea procesului și la pierderea echilibrului ecosistemic.

➦ Adsorbție și desorbție

Sedimentele reprezintă un rezervor dinamic de nutrienți. Procesele de difuziune, bioirigare și turbulență pot remobiliza elemente nutritive (în special fosfor, amoniu și siliciu), alimentând stratul de apă. În schimb, particulele organice și minerale din apă se pot depune în sedimente, contribuind la închiderea ciclurilor biogeochimice prin sedimentare pe termen lung.

Aceste procese chimice acționează în strânsă interdependență cu cele biologice, determinând viteza și direcția migrației biogene a elementelor nutritive. În ansamblu, ele contribuie la reglarea productivității primare, la stabilitatea ecosistemelor acvatice și la echilibrul global al materiei și energiei.

Activitățile antropice exercită o influență majoră asupra ciclului natural al elementelor nutritive, modificând fluxurile de intrare, transformările interne și pierderile din ecosistemele acvatice. Aceste procese intensifică adesea circulația azotului și fosforului, generând dezechilibre ecologice și fenomene de eutrofizare la scară locală și globală.

➦ Aportul de nutrienți prin agricultură

Fertilizarea solurilor cu îngrășăminte minerale și organice crește concentrațiile de nitrați și fosfați care, prin levigare și scurgeri, pătrund în ecosistemele acvatice. În plus, practicile zootehnice intensifică fluxul de materie organică bogată în N și P, accelerând eutrofizarea.

➦ Deversările urbane și industriale

Apele reziduale netratate sau insuficient epurate conțin cantități mari de azot, fosfor, materie organică și metale, care modifică structura chimică și biologică a apelor. În special fosforul din detergenți și azotul din compușii amoniacali sunt surse directe de nutrienți biodisponibili.

➦ Modificarea regimului hidrologic

Construcția barajelor și regularizarea cursurilor de apă schimbă dinamica sedimentelor și fluxurile de nutrienți. Acumulările artificiale favorizează depunerea fosfaților și a silicaților, dar pot crea și condiții de anoxie în hipolimnion, determinând eliberarea secundară a fosforului din sedimente.

➦ Depuneri atmosferice

Emisiile industriale și agricole (oxizi de azot, amoniac, compuși ai sulfului) contribuie la depoziția atmosferică de nutrienți asupra corpurilor de apă, influențând indirect ciclurile biogeochimice. Acest aport este semnificativ în special pentru ecosistemele montane și lacurile oligotrofe.

➦ Schimbările climatice induse de om

Creșterea temperaturii și modificarea regimului precipitațiilor alterează procesele de stratificare, circulația apei și solubilitatea gazelor, influențând mobilitatea și biodisponibilitatea nutrienților. De asemenea, intensificarea fenomenelor extreme (inundații, secete) accentuează transferul masiv și rapid de elemente nutritive din bazinele hidrografice în ecosistemele acvatice.

Procesele antropice, prin intensitatea și amploarea lor, pot depăși capacitatea naturală de autoreglare a ecosistemelor acvatice. În consecință, acestea contribuie la perturbarea migrației biogene a elementelor nutritive și la declanșarea unor procese ireversibile, precum eutrofizarea sau pierderea biodiversității.

Procesul de migrare a elementelor biogene în ecosistemele acvatice poate fi reglat sau modificat de activitatea vitală a hidrobionţilor, o componentă biotică importantă, fie prin procesul de bioacumulare a elementelor, pentru care pentru unele elemente unele specii devin macroconcentratori fie prin procesul de eliberare a lor în stratul de apă odată cu pieirea organismelor [110, 116, 285]. Rolul hidrobionţilor în migraţia elementelor biogene a fost apreciată prin determinarea conţinutului unui şir de microelemente în detritul biogenic al celor mai răspîndite specii de hidrobionţi *Viviparus viviparus L., Unio pictorum L. Ceratophyllum demersum L.* [324, 325]. Astfel speciile de hidrobionţi au fost incluse în diferite sisteme modele în calitate de reglatori al ciclului macro- şi microelementelor nutritive. Un alt studiu [252] este cel în care autorul face o analiză detaliată a rolului hidrobionţilor în dinamica elementelor nutritive în ecosistemele acvatice dulcicole, factorul determinant fiind caracteristicile individuale cum ar fi, dimensiunile corpului care în mod direct contribuie la fluxul elementelor nutritive. În primul rînd, animalele cu dimensiunile mici ale corpului au un metabolism mai mare [267], prin urmare şi ratele de pătrundere şi de excreţie sunt mai mari. Reglarea circuitului elementelor nutritive de către hidrobionţi poate fi realizat pe cale directă sau indirectă. Reglarea directă se înfăptuieşte prin procesele fiziologice cum ar fi ingestia, transportul prin intestine şi excreţia iar cele indirecte prin schimbarea biomasei, a producţiei sau destrucţiei. De exemplu, speciile de peşti prădători pot regla conţinutul de fosfor (P) sau a azotului (N) prin nivelele trofice [219].

Descifrarea mecanismelor de migraţie a macro- şi microelementelor nutritive cu implicarea hidrobionţilor a demonstrat că între conţinutul chimic al ţesuturilor şi cel al habitatului există o dependenţă. Acumularea şi eliberarea elementelor nutritive din organismele vii atât în rezultatul proceselor metabolice cât şi în urma pieirii lor caracterizează dinamica migraţiei şi mobilitatea elementelor în biotop [3, 36].

Lucrarea ştiinţifică [103], indică că organismele fitofage şi detritofage pot avea o influenţă mai mare prin transformarea şi translocarea elementelor biogene în ecosistemele acvatice decât prin transformarea energiei. Organismele fitofage pot mări intensitatea proceselor în circuitul elementelor biogene în zona litorală a lacurilor [90].

O altă parte componentă a ecosistemelor acvatice cu rol în migrarea macro- şi microelementelor nutritive sunt depunerile subacvatice [301, 315] care prin structura şi proprietăţile sale, reflectă diversitatea proceselor biogeochimice planetare atît din perioada preistorică cât şi contemporană ce ne permite evaluarea stării ecologice în întregime a ecosistemelor acvatice [29, 296, 305]. Fiind în permanenţă cu stratul de apă, depunerile subacvatice joacă un rol important în procesele de migrare a elementelor chimice, deoarece în dependenţă de anumite condiţii (mărimea pH-ului, condiţiile de oxido-reducere) pot servi în calitate de acumulatori sau de furnizori a elementelor chimice. Proprităţile granulometrice ale substratului influenţează în mod direct acumularea şi răspîndirea elementelor chimice în depunerile subacvatice [3, 199]. Studierea depunerilor subacvatice reprezintă una din importantele direcţii de cercetare în geochimie [78] şi toxicologie acvatică [314, 321].

Cercetarea şi analiza intensă a depunerilor subacvatice a permis identificarea legităţii distribuţiei spaţiale a conţinutului elementelor biogene (azot şi fosfor) în depunerile subacvatice şi tendinţa lor de a provoca schimbări în componenţa chimică sub influenţa factorilor antropici. Majoritatea problemelor biogeochimiei nu pot fi soluţionate fără cercetarea fazei lichide a sedimentelor acvatice [303].

Sistemul „apă – depuneri subacvatice” reprezintă o componentă importantă la nivelul căreia are loc circuitul intern al elementelor biogene. De aceea, studierea și stabilirea legităților de migrație la acest nivel poate oferi clarități în funționarea ecosistemelor acvatice, poate determina nivelul trofic, calitatea apei, desfășurarea proceselor de eutrofizare precum și procesele de poluare secundară și autoepurare [32, 298]. Componenţa chimică a depunerilor subacvatice determină rolul lor important în formarea şi determinarea stării toxicologice a ecosistemelor acvatice. Pe de o parte, prin particularităţile sale de adsorbţie, depunerile subacvatice au rol important în procesele de autoepurare prin eliminarea unor compuşi din stratul de apă, în aşa fel îmbunătăţind calitatea apei, pe de altă parte, depunerile subacvatice reprezintă un „depozit” impunător a multor compuşi, care în anumite condiţii le pot elibera în stratul de apă fiind astfel ca sursă de poluare secundară a ecosistemului acvatic [305, 319].

Procesul de migrare a elementelor chimice sunt determinate de condițiile mediului acvatic în care au loc toate etapele de transformare sau de acumulare [138]. Astfel, o contribuţie esenţială în dezvoltarea studierii formării compoziţiei chimice a apelor de suprafaţă a fost realizat de către membrul co-

respondent al ASR O.A. Alekin [291], lucrările căruia sunt considerate clasice, precum și lucrările lui A.M. Niconorov [322]. Savantul american Smith, citat de Pereliman A. [327] a elaborat metoda determinării cantitative a intensităţii migraţiei elementelor chimice în apă, comparând conţinutul mediu al elementelor din apa râurilor cu conţinutul elementelor din rocile muntoase. Astfel, în așa fel a fost determinat ordinea eliminării elementelor în timpul dezagregării rocilor. Dezvoltând aceste idei, pentru caracteristica intensităţii migraţiei elementelor chimice în mediul acvatic Pereliman A.I. a propus "*coeficientul migrării acvatice*" (K) care redă conţinutul elementului chimic în reziduu uscat al apei (g/l) raportat la conţinutul lui în roci (%).

1.2.1. Circuitul biogeochimic al azotului

Ciclul azotului în mediul înconjurător reprezintă un proces biogeochimic fundamental, având un rol crucial în menținerea funcționării ecosistemelor, întrucât azotul constituie un element indispensabil pentru sinteza proteinelor, acizilor nucleici și altor biomolecule esențiale. Disponibilitatea acestui nutrient determină ritmul creșterii și dezvoltării tuturor organismelor vii, de la microbi și cianobacterii până la plante și animale superioare, inclusiv Homo sapiens, influențând astfel structura, productivitatea și stabilitatea ecosistemelor [207].

Circuitul azotului în natură se desfășoară printr-o succesiune complexă de etape, implicând multiple procese biochimice catalizate de microorganisme. Unele dintre aceste procese au loc în condiții de anaerobioză, precum denitrificarea și anumite forme de fixare biologică a azotului, în timp ce altele se desfășoară în condiții de aerobioză, cum ar fi nitrificarea, fiecare contribuind la transformarea și mobilitatea azotului în ecosisteme [65, 162].

Calitatea apei unui ecosistem acvatic în cea mai mare parte depinde de procesele de azotfixare şi de denitrificare atât în stratul de apă cât şi în sedimentele subacvatice. În ultimii ani cercetarea ciclului azotului în hidrosferă a căpătat un aspect important din punct de vedere practic. Activitățile umane tot mai intens au modificat considerabil ciclul global al azotului, în special în ecosistemele acvatice terestre, ceea ce a dus la eutrofizare, formarea zonelor hipoxice și creșterea de N_2O, un gaz cu efect de seră puternic [277].

Deși atmosfera terestră este compusă în proporție de 78% din azot, forma sa diatomică îl face inaccesibil pentru plante din cauza prezenței unei legături triple [94, 150]. Conversia azotului dimeric (N_2), care este relativ inert [142, 167,], în forma fixată de amoniac (NH_3) sau nitrați este esențială pentru viață [47, 58], întrucât azotul fixat constituie un component cheie al multor molecule biologice fundamentale, inclusiv aminoacizi, proteine și acizi nucleici [125, 278].

Deoarece formele fixate de azot sunt continuu fixate în sedimente, devenind indisponibile pentru metabolism, și deoarece ele sunt transformate permanent înapoi în N_2 prin procesele combinate de nitrificare și denitrificare, viața poate fi susținută doar prin conversia N_2 în NH_3. [58, 246]. Acest proces este cunoscut sub denumirea de fixare a azotului (N_2) [204] și reprezintă un pas crucial în ciclul biogeochimic al azotului [47, 246, 112].

Fixarea biologică a azotului molecular, N_2 – poate fi definită ca procesul de reducere a azotului dimeric (N_2) la amoniac (NH_3) prin intermediul unor procariote [85].

Azotul molecular atmosferic (N_2) poate fi fixat biologic în mediul acvatic și terestru prin activitatea unor microorganisme specifice, precum bacteriile libere ale genurilor *Azotobacter* și *Clostridium*, actinomicetele din genul *Frankia*, algele cianobacteriene, precum și bacteriile simbiotice ale genului *Rhizobium*, care contribuie semnificativ la introducerea azotului reactiv în ecosisteme. Toate aceste microorganisme posedă un mecanism biochimic asemănător de fixare al azotului molecular. Acest proces mai este numit şi fixarea biologică a azotului.

Fixarea biologică a azotului poate fi realizată atât de organismele autotrofe, cât și de cele heterotrofe, în condiții aerobe sau anaerobe, prin intermediul celor care exprimă enzima nitrogenază [259, 120]. Această enzimă este responsabilă pentru reducerea azotului molecular (N_2) la amoniac (NH_3), reprezentând mecanismul central prin care azotul inert devine disponibil pentru biosinteza compușilor biologici esențiali [259].

Stoechiometria fixării biologice a azotului molecular (catalizată de nitrogenază) poate fi reprezentată general astfel (Formula 1):

$$N_2 + 8\ H^+ + 8\ e^- + 16\ MgATP \rightarrow 2\ NH_3 + H_2 + 16\ MgADP + 16\ Pi \quad \textit{(Formula 1)}$$

Reacția necesită un aport de 8 electroni și un consum ridicat de energie, echivalent cu 16 molecule de ATP, ceea ce reflectă caracterul său costisitor energetic. În urma procesului, pe lângă amoniac, se eliberează obligatoriu și hidrogen molecular (H_2). Această etapă este esențială în ciclul azotului, deoarece transformă azotul inert din atmosferă într-o formă accesibilă organismelor vii, asigurând astfel baza productivității ecosistemelor.

Amonificarea constituie un proces biochimic fundamental al ciclului azotului, reprezentând descompunerea substanțelor organice azotate până la formarea amoniacului liber (NH_3), sub influența diverselor grupe de microorganisme. Procesul este realizat preponderent de bacterii anaerobe și facultativ anaerobe (ex. *Bacillus*, *Proteus*), de bacterii strict anaerobe (*Clostridium putrificum*), precum și de anumite specii de ciuperci microscopice. Amoniacul devine astfel disponibil pentru absorbție de către plante și alte microorganisme susținând creșterea acestora.

Din punct de vedere redox, în cadrul acestei etape are loc reducerea formelor de azot cu stări de oxidare +4 și +5 până la nivelul de oxidare –3, ceea ce conferă procesului o importanță majoră în dinamica compușilor azotați. Amonificarea determină îmbogățirea solurilor, a depunerilor acvatice și a apelor cu forme de azot ușor asimilabile [296, 322], constituind astfel una dintre verigile esențiale ale transformărilor biogeochimice ale azotului.

Prin degradarea proteinelor până la nivel de aminoacizi are loc eliberarea unei game variate de produși secundari – NH_3, H_2S, CO_2, acizi organici și amine – care influențează atât procesele de mineralizare ulterioare, cât și balanța chimică a mediului. Etapa amonificării marchează, prin urmare, inițierea proceselor de mineralizare și participă activ la descărcarea masei organice în cadrul ecosistemelor, asigurând continuitatea circuitului azotului și menținerea echilibrelor biogeochimice [317, 323].

Nitrificarea – proces biologic prin care amoniacul, sub influenţa microorganismelor aerobic chemoautotrofe din genurile *Nitrosomonas, Nitrosospira, Nitrosococcus, Nitrosolobus* este oxidat până la ion nitrit [268]. În cea de-a doua fază ionii de nitrit sub influenţa microorganismelor *Nitrobacter, Nitrospina, Nitrococcus* se oxidează până la ioni de nitrat [304]. Acidul azotos (HNO_2) format în prima etapă este oxidat ulterior până la acid azotic (HNO_3), care, reacţionând cu ionii de K^+ şi Na^+ formează nitraţi. Nitrificarea joacă un rol esențial în ciclul azotului în natură, reprezentând etapa finală a mineralizării substanţei organice în ecosistemele acvatice. Asimilarea azotului de către hidrobionţii vegetali este posibilă numai după transformarea compuşilor organici în sărurile acidului azotic şi amoniu [322].

Procesul de nitrificare, esențial în ciclul azotului din ecosistemele acvatice, poate avea loc chiar și atunci când concentrația oxigenului dizolvat în apă scade până la valori relativ scăzute, de aproximativ 1,0 mg O_2/L [267]. Această reziliență reflectă adaptarea microorganismelor nitrificatoare la condiții suboxice, permițând continuarea oxidării amoniacului (NH_4^+) la nitrit (NO_2^-) și, ulterior, la nitrat (NO_3^-), procese catalizate de bacterii autotrofe specializate. În paralel, formele anorganice de azot obținute prin nitrificare – NH_4^+, și NO_3^- – pot fi eliminate din stratul de apă prin asimilarea lor de către macrofite, alge și bacterii heterotrofe și autotrofe. Aceste organisme utilizează compușii azotați drept surse de azot necesar pentru sinteza proteinelor, enzimelor și altor compuși biologici esențiali pentru creștere și dezvoltare [268, 71, 2256]. Astfel, procesele biologice de nitrificare și asimilare acționează sinergic, reglând disponibilitatea azotului anorganic și contribuind la menținerea echilibrului biogeochimic în ecosistemele acvatice.

Denitrificarea – reprezintă procesul biochimic prin care nitratul (azotul nitric) este redus până la azot molecular (N_2), închinzând astfel circuitul biogeochimic al azotului în ecosistemele acvatice. În acest proces sunt implicate bacterii facultativ anaerobe aparținând genurilor *Pseudomonas, Bacillus,*

Paracoccus ş.a., care utilizează enzime specializate, denumite reductaze, pentru a cataliza reacțiile de reducere [36, 48, 330].

Denitrificarea joacă un rol esențial nu doar în închiderea ciclului azotului, ci și în reglarea disponibilității azotului în ecosistem, fiind considerată singurul proces biochimic major care contribuie la diminuarea concentrației de azot anorganic în apă. Astfel, acest mecanism are o importanță directă în procesele naturale de autoepurare a ecosistemelor acvatice, prevenind acumularea excesivă de nutrienți și menținând echilibrul biogeochimic.

1.2.2. Circuitul biogeochimic al fosforului

Ciclul fosforului reprezintă un proces biogeochimic esențial care ilustrează transferul și distribuția fosforului între litosferă (crusta terestră), hidrosferă (corpurile de apă) și biosferă (organismele vii), evidențiind rolul său critic în procesele ecologice și biochimice. Spre deosebire de alte cicluri biogeochimice, fosforul nu prezintă o fază gazoasă, circulând exclusiv prin sol, apă și organismele vii și parcurge câteva etape:

Intemperizarea rocilor – fosforul se află inițial în roci și minerale sub formă de fosfați. Prin procesele de intemperizare fizică și chimică, fosforul este eliberat și devine disponibil în sol, sub formă de ioni fosfat, putând fi utilizat ulterior de organismele autotrofe.

Absorbția de către plante – plantele absorb fosfații din sol, integrându-i în molecule fundamentale pentru creștere și metabolism, inclusiv ADN, ARN și ATP. Aceasta constituie etapa principală de introducere a fosforului în lanțurile trofice ale ecosistemelor.

Transferul către organismele vii care preiau fosforul prin consumul plantelor sau al altor animale. Fosforul este esențial pentru dezvoltarea scheletului, formarea dinților și pentru numeroase procese biochimice celulare.

Descompunerea materiei organice – în urma pieirii organismelor, bacteriile și ciupercile descompun materia organică, eliberând fosforul în sol sau în apă. Această etapă asigură reciclarea elementului și menținerea disponibilității sale pentru plante.

Sedimentarea și reciclarea geologică – o parte din fosforul transportat în apele curgătoare și lacuri se depune în sedimente, putând fi încorporat ulterior în rocile sedimentare. Prin procese geologice de ridicare și expunere la intemperizare, fosforul reintră în ciclul biologic, închizând astfel circuitul complet al elementului.

Ciclul fosforului are un rol critic în menținerea productivității ecosistemelor. Disponibilitatea fosforului influențează creșterea plantelor și structura lanțurilor trofice, fiind adesea un factor limitativ în mediile naturale, datorită concentrațiilor sale relativ scăzute.

În apele naturale fosforul se poate regăsi sub formă dizolvată, fie ca săruri ale acidului ortofosforic H_3PO_4 (fosforul mineral) [109, 330], fie ca compuşi organici (fosforul organic) [322]. În apele naturale, precum şi în apele reziduale, fosforul poate exista în multiple forme. De asemenea, se întâlnesc diverşi compuşi fosfororganici, cum ar fi acizii nucleici, nucleoproteide, fosfolipide ş.a. care pot fi prezenţi în apă fie ca produse ale activității vitale a organismelor vii, fie ca rezultate ale descompunerii materiei organice provenite de la organisme vegetale și animale. În categoria compușilor fosfororganici intră şi unele pesticide [272, 275].

În apele naturale, fosforul poate fi prezent și sub formă nesolubilă, ca fosfați aflați în suspensii sau ca săruri greu solubile, incluzând de asemenea compuşi fosfororganici și fragmente de organisme pierite ş.a. În faza solidă, fosforul se acumulează de regulă în depunerile subacvatice, dar poate fi întâlnit și în apele reziduale sau în apele naturale supuse unei poluări intense. Spre deosebire de azot, fosforul traversează integral lanţurile trofice şi migrează odată cu apa preponderent din litosferă către hidrosferă. Revenirea sa parțială în litosferă are loc exclusiv prin procese biologice, ceea ce îi conferă un rol esențial în dinamica ciclurilor biogeochimice și menținerea echilibrului ecologic al ecosistemelor acvatice [334]. (Fig.1.2.1.).

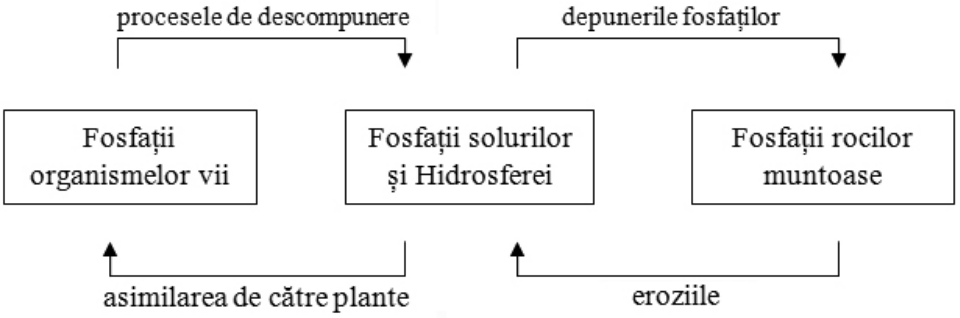


Fig. 1.2.1. Circuitul fosforului în natură

Principalele căi de pătrundere a compușilor de fosfor în ecositemele acvatice includ atât sursele externe, cât și procesele interne care reglează dinamica acestui element esențial pentru productivitatea primară (Fig. 1.2.2). Aportul extern de fosfor este influențat în mod semnificativ de activitățile antropice, dar și de procesele naturale cu intensitate variabilă. Dintre acestea, scurgerile agricole constituie una dintre cele mai importante surse de fosfor mineral (Pmin). Îngrășămintele chimice utilizate pe terenurile agricole sunt mobilizate prin spălarea solului în urma precipitațiilor sau irigațiilor, transportând compuși fosfatici biodisponibili către corpurile de apă. Acest proces contribuie în mod direct la creșterea concentrațiilor de nutrienți și, implicit, la intensificarea proceselor de eutrofizare.

Apele uzate urbane și industriale reprezintă o altă categorie majoră de aport extern. Acestea conțin atât forme minerale de fosfor (Pmin), cât și compuși organici fosforați (Porg), proveniți din activități menajere, procese industriale și din tratarea insuficientă a apelor reziduale. Impactul lor direct asupra calității apei favorizează acumularea de nutrienți și accelerează procesele de eutrofizare a ecosistemelor acvatice.

Depunerile atmosferice, deși considerate o sursă secundară, pot furniza suplimentar fosfor ecosistemelor acvatice. Acesta ajunge prin precipitații sau prin particule transportate eolian, fenomen mai pronunțat în regiunile cu activitate industrială intensă.

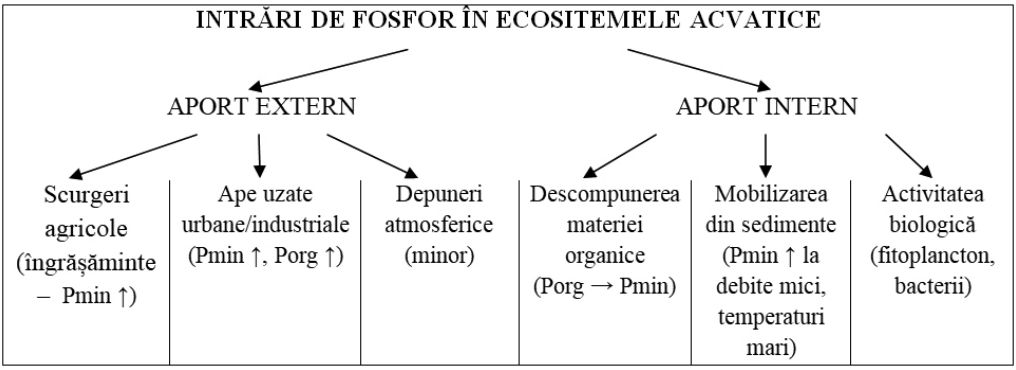


Fig. 1.2.2. Sursele și mecanismele de pătrundere a fosforului în ecosistemele acvatice

Pe lângă aporturile exogene, ecosistemele acvatice dispun de un input intern de fosfor, rezultat al unor procese biogeochimice complexe care asigură reciclarea și menținerea disponibilității acestui element esențial. Descompunerea materiei organice, realizată prin acțiunea microorganismelor heterotrofe, transformă fosforul organic (Porg) acumulat în biomasa moartă și în detritus în forme minerale (Pmin) accesibile organismelor fotosintetizante. Acest mecanism menține fluxul continuu de nutrienți în stratul de apă, contribuind la stabilitatea productivității primare. Mobilizarea fosforului din sedimente constituie un alt proces intern important, manifestat în special în condiții de debite reduse și temperaturi ridicate. La limita dintre stratul de apă și sediment, reducerea oxigenului dizolvat favorizează eliberarea fosfaților, ceea ce poate determina creșteri considerabile ale concentrației de fosfor mineral în apă.

Activitatea biologică a fitoplanctonului și bacteriilor are un rol central în ciclul fosforului. Prin procese de absorbție, transformare și remobilizare, aceste comunități microbiene reglează circuitul compușilor de fosfor și influențează direct productivitatea primară și dinamica ecosistemelor acvatice.

1.2.3. Circuitul biogeochimic al siliciului

Siliciul este cel mai ambundent element al litosferei, reprezentând aproximativ 90% din totalul mineralelor, ceea ce conferă siliciului statutul de al doilea element ca abundență în crusta Pământului, cu o concentrație de 28,8%, după oxigen. Această predominanță face ca siliciul să fie un component structural și biogeochimic fundamental, influențând atât formarea rocilor și solurilor, cât și ciclurile globale ale elementelor nutritive în ecosisteme terestre și acvatice.

Fiind unul dintre cele mai răspândite elemente de pe Terra [61], siliciul este supus unui circuit biogeochimic dintre diferite componente biotice și abiotice ale mediului.

Silicații se formează preponderent prin cristalizarea mineralelor din magma topită, reprezentând astfel componenta primară a proceselor magmatice, în paralel, o proporție semnificativă de silicați este generată prin degradarea fizică și chimică a rocilor eruptive, proces determinat de acțiunea combinată a apei, care favorizează hidratarea și dizolvarea mineralelor, și a dioxidului de carbon, care catalizează reacțiile de alterare chimică, contribuind astfel la redistribuirea siliciului în mediul geologic și la ciclul biogeochimic al acestui element.

Ciclul biogeochimic al siliciului, strâns interconectat cu procesele de alterare chimică a silicaților, are implicații fundamentale asupra ciclului global al carbonului la scări de timp geologice. Prin mecanismele de alterare a mineralelor silicatice, ionii de siliciu sunt eliberați în sol de unde sunt transportați către sistemele acvatice, concomitent cu consumul de dioxid de carbon atmosferic. Acest proces natural de „fixare” a CO_2 a reprezentat, de-a lungul istoriei planetei Pământ, un factor esențial în reglarea concentrațiilor gazelor cu efect de seră și, implicit, în menținerea stabilității climatice și a compoziției atmosferice globale [17, 18, 249].

În ecosistemele terestre, siliciul dizolvat este generat inițial prin alterarea chimică a mineralelor silicatice de calciu și magneziu, proces determinat de acțiunea dioxidului de carbon dizolvat și a altor acizi asupra rocilor. Aceste reacții includ, în mod particular, transformarea feldspaților în minerale argiloase secundare, precum caolinitul și montmorillonitul, contribuind astfel la mobilizarea siliciului în soluțiile solului și la integrarea acestuia în ciclul hidrologic și biogeochimic [273]. Deși procesele de intemperizare afectează toate tipurile de rocă, anumite litologii sunt recunoscute pentru capacitatea lor de a elibera concentrații ridicate de siliciu dizolvat, printre care se numără gresia, șisturile și granitul [235].

Cercetările recente au indicat că importanța siliciului pentru plantele terestre este mult mai mare decât se credea anterior [88]. În ecosistemele terestre, siliciul dizolvat este generat în primul rând prin procesul de alterare

chimică a mineralelor de silicat de calciu sau magneziu, fiind eliberat în urma acțiunii unor acizi [78, 152]. Siliciul dizolvat, sub formă de acid ortosilicic (H_4SiO_4) este ușor absorbit de către plante, care sintetizează siliciu amorf solid sub formă de fitoliti (structuri microscopice, amorfe de siliciu produse de plante pentru susținere fizică). Odată eliberați prin descompunerea materiei vegetale, fitoliții sunt supuși intemperizării chimice, regenerând DSi și reintrând astfel în ciclul siliciului.

Rezervele de siliciu provenit din biomasa vegetală sunt stocate și supuse reciclării pe diferite scale temporale, reflectând dinamica complexă a ciclului siliciului în ecosisteme. Speciile vegetale dominante din ecosistemele forestiere, de pajiște și acvatice (de exemplu, stuful, trestiile și coada-calului) constituie depozitele principale ale acestui element [61, 235, 236]. Pe măsură ce materialul vegetal se descompune, siliciul eliberat reintră în forma dizolvată (DSi), fiind disponibil pentru absorbția de către alte plante sau pentru transportul către ecosistemele acvatice, contribuind astfel la menținerea fluxurilor globale de siliciu și la reglarea echilibrului biogeochimic al acestui element [66]. Reciclarea anuală a siliciului provenit din dizolvarea fitoliților poate depăși de două ori cantitatea de siliciu eliberată prin intemperizarea mineralelor silicatice. Astfel, ciclul biologic al siliciului, mediat de fitoliți, reprezintă un mecanism major de reciclare și contribuie semnificativ la menținerea fluxurilor biogeochimice ale acestui element la scară locală și globală.

Studiile au confirmat că siliciul biogenic se dizolvă într-un ritm mai rapid (2×10^{-9} mol cm^2 s^{-1}) [130] comparativ cu silicații minerali (6×10^{-14} mol cm^2 s^{-1}) [160]. Prin urmare, solul reprezintă o sursă continuă de siliciu dizolvat dintre sistemul terestru și cel acvatic.

În ecosistemele acvatice, siliciul pătrunde prin alterarea rocilor sau la descompunerea mineralelor [270]. Cea mai semnificativă sursă de siliciu pentru ecosistemele acvatice o reprezintă aportul fluvial, prin intermediul cursurilor de apă [252]. Estimările recente [218] sugerează că aportul de siliciu în râuri poate fi crescut cu aproximativ 6% ca urmare a influenței factorilor antropici. Această creștere se datorează utilizării metasilicaților, care se regăsesc în cantități mici în diverse produse industriale și agricole, inclusiv îngrășăminte chimice și detergenți. Astfel, activitățile umane contribuie indirect la modificarea ciclului biogeochimic al siliciului, influențând disponibilitatea acestuia în ecosistemele acvatice.

Siliciul în formă dizolvată reprezintă un element esențial pentru funcționarea ecosistemelor acvatice, având un rol crucial în producția de fitoplancton și în procesul de depozitare a carbonului în zonele costiere și în sedimentele adânci ale oceanelor [202, 115, 126, 245]. Fluxurile de siliciu dizolvat sunt influențate semnificativ de ecosistemele terestre, care acționează ca un tampon al intemperizării silicatice prin intermediul ciclului biogeochimic terestru, implicând procese de absorbție de către plante, stocare în biomasa vegetală și reciclare prin descompunerea materiei organice [61]. Studiile

științifice au evidențiat rolul controlului biologic asupra exportului de siliciu dizolvat din bazinul hidrografic, arătând că interacțiunile dintre plante, microorganisme și sol joacă un rol central în modularea cantității de siliciu transportată către ecosistemele acvatice [235, 234].

Aceste procese subliniază complexitatea ciclului global al siliciului și interconexiunile sale cu alte cicluri biogeochimice fundamentale, evidențiind importanța integrării perspectivei biologice și geochimice pentru înțelegerea fluxurilor de siliciu la scară locală și globală.

Compușii siliciului sunt prezenți în mod constant în apele continentale, predominant sub formă ionică și coloidală, având concentrații cuprinse între 1 și 20 mg/l, în apele marine, valorile variază între 0,5 și 3,0 mg/l, în cele freatice de la 20 până la 40 mg/l, iar în anumite ape termale pot atinge niveluri de până la 2000–4000 mg/l [176]. Alt studiu indică că concentrațiile de siliciu dizolvat au de obicei valori mai mari în apele hipolimnetice decât în cele epilemnetice datorită regenerării siliciului biogenic (și al degradării silicaților minerali) de la suprafața sedimentelor [Aston, 1983]. În oceane, concentrațiile de siliciu sunt mai mari în zonele estuariene și în apropierea țărmurilor, unde impactul încărcăturilor difuze este semnificativ, în timp ce cele mai mici concentrații au fost depistate în giroscoapele din mijlocul oceanelor [252].

De asemenea în circuitul siliciului în ecosistemele acvatice sunt antrenate şi alte organisme inferioare (bacterii, protozoare, ciuperci), plante acvatice, care folosesc siliciul din mediul înconjurător şi pe care îl reîntorc în circut după pieirea lor [187].

Activitățile antropice au exercitat o influență profundă asupra ciclului biogeochimic al siliciului, perturbând atât ecosistemele terestre, cât și pe cele acvatice. Defrișarea pădurilor și transformarea terenurilor în pășuni și terenuri agricole au modificat proprietățile biologice, chimice și mineralogice ale solului, alterând compartimentarea siliciului și creând diferențe semnificative între rezervele de siliciu disponibil plantelor și siliciul stabilizat sub formă de fitoliți [258]. Această transformare biologică determină modificări în intemperizarea solurilor și fluxurile terestre de siliciu dizolvat. În mediile acvatice, eutrofizarea indusă de creșterea aportului de nutrienți, precum azotul și fosforul, stimulează creșterea algelor, iar în multe cazuri și a diatomeelor, dar sedimentarea rapidă a frustulelor acestora poate reduce semnificativ concentrațiile de siliciu dizolvat în stratul de apă, afectând disponibilitatea acestui element pentru organismele siliceoase și modificând structura rețelelor trofice. În plus, construirea barajelor și acumulărilor de apă reduce transportul de siliciu dizolvat [129] către oceane prin prelungirea timpului de retenție al apei, favorizând sedimentarea diatomeelor și a fitoliților suspendați, care sunt astfel eliminați din ciclul activ. În mod combinat, aceste procese antropice duc la perturbarea echilibrului natural al ciclului siliciului, afectând fluxurile globale între sol, ecosisteme acvatice și oceane, și subliniază rolul esențial al intervenției umane în remodelarea biogeochimiei siliciului la scară locală și globală.

CAPITOLUL II

IMPORTANȚA ELEMENTELOR NUTRITIVE ÎN FUNCŢIONAREA ECOSISTEMELOR ACVATICE ŞI ROLUL FACTORILOR NATURALI ŞI ANTROPICI ÎN MIGRAŢIA LOR

2.1. Importanța elementelor nutritive (azot, fosfor, siliciu) în funcționarea ecosistemelor acvatice

Compușii azotului și fosforului reprezintă nutrienți esențiali care exercită un impact major asupra funcționării, productivității și stabilității ecosistemelor acvatice. Acești nutrienți susțin procesele metabolice fundamentale ale organismelor acvatice, influențând creșterea, reproducerea și diversitatea speciilor. Prin reglarea disponibilității azotului și fosforului, se modelează structura comunităților biologice și dinamica lanțurilor trofice, având un rol crucial în procesele ecologice precum ciclul materiei organice, fluxurile de energie și echilibrul biogeochimic în mediul acvatic.

Importanța migrației azotului, împreună cu transformările sale succesive și de formarea compușilor minerali accesibili organismelor acvatice, este comparată de Romanenco V. [330] cu semnificația biologică a procesului de fotosinteză.

Procesele de migrare ale azotului constituie un ansamblu de reacții complexe de transformare a diferitelor forme chimice ale acestui element, care se desfășoară sub influența activității vitale a microorganismelor acvatice. Aceste procese microbiene, incluzând nitrificarea, denitrificarea și fixarea biologică a azotului, asigură conversia formelor organice și anorganice de azot în specii minerale accesibile hidrobionților, contribuind astfel la menținerea echilibrului biogeochimic și la susținerea productivității primare în ecosistemele acvatice [295]. Unul dintre factorii determinanți ai activității microorganismelor implicate în ciclul azotului este disponibilitatea oxigenului, care influențează procesele de nitrificare și denitrificare, precum și transformarea formelor organice și anorganice de azot în specii minerale accesibile organismelor acvatice [153]. În condiții aerobe, predomină procesele de nitrificare, prin care amoniacul este transformat în nitriți și ulterior în nitrați, în timp ce în condiții anaerobe procesele de denitrificare convertesc nitrații în azot molecular (N_2), eliberându-l în atmosferă. Amonificarea, procesul de mineralizare a azotului organic în amoniu, poate decurge atât în medii aerobe, cât și în medii anaerobe, asigurând o sursă continuă de azot disponibil pentru organismele acvatice [265]. Procesele aerobe și anaerobe din ciclul azotului se pot desfășura simultan într-un ecosistem, iar în funcție de factorii naturali de mediu,

microorganismele implicate pot utiliza mai multe căi metabolice pentru transformarea diferitor forme de azot [81]. Această flexibilitate metabolică permite adaptarea comunităților microbiene la variațiile de oxigen, temperatură, pH și disponibilitate a nutrienților, asigurând continuitatea ciclului azotului și menținerea disponibilității acestuia pentru organismele acvatice. Unele studii au arătat că, pentru desfășurarea eficientă a proceselor de denitrificare în ecosistemele acvatice, pe lângă menținerea unui conținut minim de oxigen, sunt necesare prezența materiei organice ușor accesibile ca sursă de carbon și un pH al apei apropiat de ~ 7 [329]. Acești factori determină activitatea microbiană, influențând rata conversiei nitraților în azot molecular și, implicit, disponibilitatea azotului pentru organismele acvatice.

În mod similar, procesul de nitrificare poate fi inhibat în anumite condiții: prima etapă a nitrificării poate fi întreruptă de prezența crescută a compușilor organici în apă, iar a doua etapă poate fi afectată de concentrații ridicate ale ionilor de amoniu [299]. Această sensibilitate a procesului de nitrificare la factorii chimici ai mediului subliniază importanța echilibrului între formele organice și anorganice de azot pentru menținerea eficienței ciclului biogeochimic al azotului în ecosistemele acvatice.

Fitoplanctonul, aflat la baza lanțurilor trofice acvatice, depinde în mod direct de compușii azotului pentru desfășurarea fotosintezei și pentru susținerea creșterii și dezvoltării sale. În cadrul ecosistemelor acvatice, anumite specii de alge sunt capabile să utilizeze forme organice de azot, cum ar fi aminoacizii, bazele purinice și pirimidinice sau ureea [16]. Totuși, pentru majoritatea speciilor de fitoplancton, formele minerale ale azotului, inclusiv ionii de amoniu, nitriți și nitrați, constituie sursele principale și cele mai esențiale de azot [248, 241, 76], subliniind rolul critic al ciclului azotului în menținerea productivității primare și a echilibrului trofic în ecosistemele acvatice.

Se consideră că ionul de amoniu reprezintă forma preferențială de azot absorbită de către fitoplancton din mediul acvatic, datorită disponibilității sale chimice și a costului energetic redus asociat asimilării [239]. Această absorbție inițială influențează ratele fotosintezei, creșterea celulară și competitivitatea speciilor de fitoplancton în cadrul comunităților acvatice, subliniind rolul critic al formei chimice a azotului în reglarea productivității primare.

Studiile asupra unor specii de alge bentonice, în special din genurile *Rhodophyta* și *Chlorophyta*, indică faptul că aceste organisme prezintă capacitatea de a stoca excesul de azot asimilat sub formă de ioni de amoniu și nitrat [170, 194, 208]. Această strategie de stocare permite algelor să mențină echilibrul intern al nutrienților, să optimizeze creșterea și metabolismul în perioadele cu disponibilitate variabilă de azot și să contribuie indirect la reglarea ciclului azotului în ecosistemele acvatice.

Nitriții reprezintă produși intermediari în procesele bacteriene de nitrificare și denitrificare din ciclul azotului. Concentrațiile ridicate de nitriți,

provenite adesea din apele reziduale, pot exercita efecte toxice asupra organismelor acvatice, afectând metabolismul, creșterea și supraviețuirea hidrobionților [197, 64]. Aceste efecte toxice pot avea consecințe semnificative în acvacultură, influențând productivitatea și sănătatea populațiilor de pești și alte organisme cultivate [83, 238], subliniind importanța monitorizării și gestionării concentrațiilor de nitriți în ecosistemele acvatice.

Pătrunderea nitraților în ecosistemele acvatice contribuie la intensificarea proceselor de acidificare a apelor, un fenomen frecvent întâlnit în diverse regiuni din Europa și America [6, 276]. Acidificarea poate avea efecte negative semnificative asupra întregii biote acvatice, afectând algele, macrofitele, comunitățile de micro- și macronevertebrate, precum și populațiile de pești [190]. Aceste modificări biochimice și ecologice subliniază impactul direct al concentrațiilor crescute de nitrați asupra sănătății și funcționării ecosistemelor acvatice.

Zooplanctonul constituie un nivel trofic esențial în ecosistemele acvatice, hrănindu-se în principal cu fitoplancton. Modificările în compoziția, abundența și structura speciilor de fitoplancton au un impact direct asupra populațiilor de zooplancton, influențând ratele de creștere, supraviețuire și reproducere ale acestora. Astfel, schimbările în disponibilitatea și calitatea fitoplanctonului determină dinamica și stabilitatea comunităților de zooplancton, afectând în lanț întregul flux de energie și materia organică în ecosistemul acvatic. În acest context, dinamica elementelor biogene și interacțiunile trofice între fitoplancton și zooplancton sunt esențiale pentru menținerea productivității primare, a echilibrului ecosistemic și a funcționării durabile a ecosistemelor acvatice.

Dezechilibrele nutriționale din ecosistemele acvatice, care apar ca urmare a modificărilor în aportul de nutrienți sau al schimbărilor în compoziția fitoplanctonului și zooplanctonului, pot afecta structura și funcționarea lanțurilor trofice. Modificarea disponibilității și calității resurselor trofice influențează direct hrănirea peștilor, ratele lor de creștere și succesul reproducător. Pe termen lung, aceste perturbări pot determina modificări în structura populațională, diversitatea speciilor și stabilitatea comunităților piscicole. În plus, bioacumularea și transferul ineficient al nutrienților prin diferite niveluri trofice pot amplifica efectele negative, afectând sănătatea organismelor și dinamica ecosistemului în ansamblu.

Comunitățile bentonice sunt puternic influențate de modificările calității apei, în special creșterea concentrațiilor de elemente nutritive și de acumularea excesivă a materiei organice, frecvent asociate cu procesele de eutrofizare. Acumularea de materie organică în sedimente poate conduce la scăderea nivelului de oxigen în stratul sedimentar, afectând metabolismul și provocând mortalitate selectivă sau migrarea speciilor sensibile. În paralel, organismele bentonice interacționează cu lanțurile trofice superioare, fiind

sursă de hrană pentru macronevertebrate și pești, astfel încât modificările populaționale bentonice pot avea efecte în lanț asupra întregului ecosistem acvatic. În plus, bioacumularea substanțelor nutritive și a poluanților în organismele bentonice poate amplifica efectele ecotoxice, afectând sănătatea și reproducerea speciilor și influențând indirect stabilitatea și diversitatea comunităților acvatice.

Rolul biologic al fosforului în ecosistemele acvatice se manifestă prin procesele continue de schimb între organism și mediul acvatic, asigurând disponibilitatea acestui nutrient esențial pentru creștere și metabolism. Pătrunderea compușilor organici ai fosforului în corpul hidrobionților rămâne puțin documentată; totuși, la algele marine s-a demonstrat că aceasta se realizează prin activitatea enzimei alcalin-fosfatază, care catalizează hidroliza compușilor organici pentru a elibera fosforul disponibil [123]. În majoritatea cazurilor, hidrobionții, inclusiv algele și macrofitele, utilizează fosforul în formă de ortofosfați, care poate fi absorbit rapid din mediul acvatic și integrat în procesele metabolice fundamentale [332]. Astfel, fosforul nu doar că susține sinteza ADN, ARN și ATP, dar contribuie și la menținerea echilibrului trofic prin influențarea biomasei primare și a fluxurilor de energie în lanțurile trofice acvatice.

În ecosistemele acvatice, fosforul sub formă de ortofosfați este integrat în ciclurile metabolice ale hidrobionților la toate nivelurile trofice, de la microorganisme și fitoplancton, care îl utilizează pentru sinteza biomoleculelor esențiale, până la organismele heterotrofe superioare, cum ar fi peștii, pentru care fosforul contribuie la creștere, dezvoltare și procese energetice fundamentale. Astfel, fluxul ortofosfaților asigură continuitatea nutrienților în lanțurile trofice și menține echilibrul biogeochimic al ecosistemului acvatic. Deși algele posedă capacitatea de a asimila fosforul organic, ortofosfații rămân principala și, în multe cazuri, unica sursă de fosfor neorganic [337]. Odată absorbit, ortofosfatul devine parte integrantă a componentelor celulare, fiind implicat într-un ciclu continuu de mișcare și participând activ la procesele energetice ale organismului, inclusiv în sinteza ATP și metabolismele asociate. În contrast, ionul de amoniu, deși esențial pentru structura celulară și biosinteza proteinelor și aminoacizilor, nu contribuie direct la fluxurile energetice, evidențiind rolul specific și dinamic al fosforului în ciclurile biochimice și energetice ale hidrobionților.

Spre deosebire de compușii azotului, ortofosfații pot fi absorbiți și depozitați în celulele hidrobionților într-o cantitate mult mai mare decât cea necesară strict pentru creșterea celulară, evidențiind capacitatea fitoplanctonului de a acumula fosfor sub formă de ortofosfat [330]. Această acumulare permite organismelor să facă față fluctuațiilor sezoniere sau locale ale disponibilității nutrienților, contribuind astfel la menținerea fluxurilor trofice și la stabilitatea energetică și structurală a comunităților acvatice.

Fosfații, odată asimilați de către fitoplancton și macrofite, sunt transferați prin lanțul trofic către pești și nevertebrate, cum ar fi moluștele, și revin ulterior în mediul acvatic sub formă de fosfați prin procesele de excreție sau degradare a biomasei. Fosforul, alături de calciu, și raportul dintre aceste elemente constituie indicatori importanți ai activității vitale a moluștelor, crustaceelor și peștilor [330]. În concordanță cu acest rol biologic, componența chimică a cochiliilor multor specii de moluște include, pe lângă carbonatul de calciu $Ca(CO_3)$, și fosfatul de calciu $Ca_3(PO_4)_2$, evidențiind implicarea directă a fosforului în structura și funcționarea organismelor acvatice.

În ecosistemele acvatice, fosforul similar azotului şi siliciului determină statutul trofic al ecosistemelor acvatice, limitînd dezvoltarea hidrobionţilor şi a plantelor acvatice [1, 339].

Siliciul (Si) reprezintă un element nutritiv esențial în ecosistemele acvatice de apă dulce și marine, fiind un nutrient vital pentru anumite grupuri de plante, în special pentru algele diatomee (*Bacillariophyceae*) [100], care după [271] reprezintă 25% din întreaga producție primară netă din lume şi care pot absorbi siliciul sub formă de hidroxid de siliciu ($Si(OH)_4$), uneori în cantităţi de până la 340 mmol l^{-1} [124]. Prin rolul lor în producția primară, diatomeele contribuie semnificativ la fluxurile de energie și materie în lanțurile trofice acvatice. La scară globală, ciclul siliciului influențează echilibrul biogeochimic și contribuie indirect la reglarea climei, prin captarea dioxidului de carbon și exportul acestuia către sedimente [15].

În cea mai mare parte parte, siliciul serveşte ca component principal în structura peretelui celular [171]. Conform [48] cantitatea de siliciu din algele diatomee alcătuieşte în mod obişnuit de la 10 pînă la 30% din greutatea uscată a celulelor. Cantitatea de siliciu din componenţa algelor diatomee poate fi influenţată şi modificată de variaţiile ratei de creştere, a ciclului de viaţă precum şi de concentraţia hidroxidului de siliciu disponibilă pentru absorbţie [172]. De asemenea în circuitul siliciului în ecosistemele acvatice sunt antrenate şi alte organisme inferioare (bacterii, protozoare, ciuperci), plante acvatice, care folosesc siliciul din mediul înconjurător şi pe care îl reîntorc în circut după pieirea lor [184]. Pe lângă rolul său direct ca nutrient esențial, siliciul exercită și efecte ecologice indirecte în ecosistemele acvatice. De exemplu, acesta poate atenua efectele toxice asupra mediului ale aluminiului eliberat din depunerile subacvatice în condiții de aciditate crescută [21, 86, 14]. Astfel, siliciul contribuie nu doar la susținerea producției primare, ci și la menținerea stabilității chimice și biologice a ecosistemelor, protejând comunitățile acvatice sensibile de stresul generat de schimbările chimice în mediu.

Deși diatomeele și alte protiste acvatice constituie mai puțin de 1% din biomasa totală la nivel global, diatomeele sunt responsabile pentru aproximativ 50–60% din productivitatea primară a oceanelor. Această contribuție disproporționată evidențiază rolul lor esențial în circulația materialului și

energiei în ecosistemele marine, influențând fluxurile de carbon, siliciu și alți nutrienți, precum și dinamica lanțurilor trofice oceanice [57, 202]. În diatomee, siliciul este încorporat în învelișul dur al celulei, denumit frustulă, care reprezintă o structură complexă formată din siliciu amorf hidratat ($SiO_2 \cdot 2H_2O$) și componente organice, incluzând proteine, lipide și carbohidrați. Biomasa diatomeelor este dominată de siliciu, care constituie între 30 și 50% din masa lor uscată, restul fiind reprezentat de materie organică, de obicei între 20 și 40% din masa uscată [260, 49]. Cantitatea de siliciu din componenţa algelor diatomee poate fi influenţată şi modificată de variaţiile ratei de creştere, a ciclului de viaţă precum şi de concentraţia hidroxidului de siliciu disponibilă pentru absorbţie [180].

Această compoziție conferă frustulei atât rezistență mecanică, cât și roluri funcționale în protecția celulară, schimbul de nutrienți și interacțiunile trofice, evidențiind importanța siliciului în menținerea structurii și funcționării ecosistemelor acvatice. Necesitatea ridicată de siliciu la diatomee se explică în primul rând prin cerințele structurale ale frustulei complexe, mai degrabă decât printr-o nevoie metabolică directă. Astfel, în condiții experimentale, culturile de diatomee lipsite de siliciu suferă mortalitate mult mai rapidă decât cele lipsite de fosfor sau azot [242]. Aceasta evidențiază rolul esențial al siliciului în menținerea integrității celulare, protecției mecanice și funcționării optime a diatomeelor, subliniind importanța sa critică în dinamica populațiilor și în fluxurile biogeochimice ale ecosistemelor acvatice.

Siliciul reprezintă un nutrient limitativ major pentru creșterea diatomelor și, prin urmare, acționează ca un factor de control asupra productivității primare în ecosistemele acvatice. Diatomeele, prin capacitatea lor de biosilicificare, joacă un rol central în ciclul global al siliciului și contribuie semnificativ la fixarea carbonului, transformând CO_2 atmosferic în biomasa organică [260]. Această activitate are implicații majore în arhivarea carbonului în adâncurile oceanului, susținând stocarea pe termen lung a bioxidului de carbon și influențând echilibrul climatic global [250, 251]. Astfel, siliciul nu doar susține structura și funcționarea diatomelor, ci reglează și fluxurile energetice și biogeochimice la scară oceanică.

2.2. Relația dintre diferite forme ale elementelor nutritive și impactul asupra funcționării ecosistemelor acvatice

Un aspect fundamental al migrației biogene a elementelor nutritive îl constituie interdependența formelor chimice și a raporturilor dintre acestea. Deși fiecare element are propriul său ciclu biogeochimic, procesele din ecosistemele acvatice relevă o strânsă corelație între ciclurile azotului (N), fosforului (P), siliciului (Si) și carbonului (C). Funcționarea ecosistemelor

acvatice este strâns legată de prezența acestor elemente, fiind nutrienți fundamentali pentru procesele biologice care se desfășoară în mediul acvatic, iar modul în care ele sunt disponibile în apă influențează direct structura și dinamica întregului ecosistem acvatic

Un reper clasic în evaluarea balanței elementelor nutritive îl constituie raportul Redfield (C:N:P = 106:16:1), care reflectă compoziția medie a fitoplanctonului marin și a materiei organice marine. Abaterile de la acest raport semnalează o disponibilitate disproporționată a unuia sau mai multor nutrienți, ceea ce conduce la limitarea productivității primare sau la modificarea structurii comunităților fitoplanctonice. Astfel, un raport ridicat N:P indică limitarea de fosfor, în timp ce un raport scăzut sugerează limitarea de azot. În ecosistemele de apă dulce, fosforul este adesea elementul limitativ, în timp ce în ecosistemele marine deschise azotul și siliciul joacă roluri de control esențiale.

Un echilibru adecvat între carbon, azot și fosfor este esențial pentru susținerea productivității, menținerea diversității biologce, pentru asigurarea unei bune calități a apei și pentru stabilitatea ecologică a ecosistemelor acvatice. De exemplu, un raport stoichiometric dezechilibrat, cum ar fi un exces de azot și fosfor în comparație cu carbonul, provoacă transformări ale hidrobiocenozelor, îndeosebi a comunităților de fitoplancton [328]. Aceasta afectează nu doar producția primară, dar și activitatea vitală a organismelor, deoarece excesul de nutrienți poate duce la scăderea nivelului de oxigen din apă, ceea ce pune în pericol supraviețuirea hidrobionților. Raportul dezechilibrat al acestor elemente poate conduce ecosistemul într-o stare eutrofică, cu o productivitate primară mare, dar cu o biodiversitate redusă. De asemenea, astfel de schimbări pot modifica calitatea apei, făcând-o nepotrivită pentru consumul uman sau pentru alte activități.

Conform [311] raportul de 1P:7N:40C este optim pentru funcţionarea protoplasmei celulare. Factorul limitativ într-un ecosistem acvatic devine acel element proporţia căruia este mai mică decât raportul stoichiometric pentru funcționarea optimă a protoplasmei celulare. De exemplu, dacă raportul stoichiometric optim pentru un organism este 1P:7N:40C, dar în ecosistemul acvatic raportul real de fosfor (P) este mult mai mic decât această valoare, atunci fosforul va deveni factorul limitativ. Aceasta înseamnă că, deși există suficienți nutrienți pentru creșterea organismelor (cum ar fi azotul și carbonul), fosforul nu este disponibil în cantitățile necesare pentru susținerea proceselor biologice. Factorul limitativ reglează, astfel, viteza cu care se pot desfășura procesele biologice în ecosistem. În exemplul de mai sus, organismelor acvatice le va fi greu să crească sau să se reproducă în mod eficient, deoarece nu au suficient fosfor pentru a-și construi structurile celulare esențiale, chiar dacă alte elemente sunt în abundență. În acest sens, chiar și un ecosistem cu cantități mari de azot și carbon poate experimenta o

scădere a productivității sau un dezechilibru ecologic, deoarece fosforul, ca factor limitativ, împiedică dezvoltarea normală a organismelor.

Dacă raportul dintre formele minerale ale azotului şi fosforului: Nmin:Pmin este mai mic < 10 (Nmin:Pmin < 10), atunci cel care limitează producţia primară în ecosistem este azotul. Aceasta înseamnă că, deși, există o cantitate suficientă de azot în formă minerală, organismelor acvatice, cum ar fi algele și plantele, le lipsește fosforul necesar pentru a susține procesul de fotosinteză și pentru a crește în mod eficient. Atunci când raportul Nmin:Pmin se situează între valorile 10 și 17 (10 ≤ Nmin:Pmin < 17), acest lucru indică o limitare concomitentă a producției primare de către azot și fosfor. În acest interval, niciunul dintre cei doi nutrienți nu este în exces semnificativ față de celălalt, iar amândoi sunt necesari pentru susținerea dezvoltării fitoplanctonului și a altor organisme acvatice. În cazul în care raportul Nmin:Pmin este mai mare sau egal cu 17 (Nmin:Pmin ≥ 17), acest lucru sugerează că fosforul este mult mai puțin disponibil în ecosistem decât azotul, iar fosforul devine principalul factor limitativ pentru dezvoltarea fitoplanctonului. Chiar dacă există suficient azot pentru susținerea procesului de fotosinteză, lipsa fosforului va împiedica dezvoltarea completă a fitoplanctonului. Fosforul este un element esențial în formarea moleculelor energetice și a componentelor structurale ale celulelor, iar insuficiența acestuia va reduce capacitatea organismelor acvatice de a crește și de a se reproduce [311, 336].

Timp de o perioadă îndelungată, s-a considerat că fosforul este principalul factor limitativ în ecosistemele acvatice. Totuși, unele studii recente [127, 233] au arătat că, în multe cazuri, azotul poate fi și el un factor limitativ în ecosistemele acvatice sau împreună cu fosforul pot fi factori co-limitativi, fie acţionează simultan, fie consecutiv.

Studiul ecosistemelor acvatice limitate de azot este mai complex [122], deoarece, în cazul unor comunități de fitoplancton, sursa de azot poate proveni și din atmosferă. În acest sens un exemplu tipic de un ecosistem acvatic limitat după azot ar fi Marea Baltică [243, 213] caracterizat ca un ecosistem în care predomină specii de alge severe, apariţia stărilor de anoxie în straturile inferioare urmată de pieirea hidrobionţilor [140]. După cum se cunoaşte [229, 67, 68], descompunerea compuşilor organici şi a celor toxici produşi de către fitoplancton duce la un deficit de oxigen în apă, ceea ce poate provoca distugerea lanţurilor trofice naturale şi poate avea un impact durabil asupra distribuției, structurii, biodiversității și structurii trofice a comunităților macrobentice [56, 5]. fi cauza peirii în masa a zoobentosului.

Pentru o dezvoltare echilibrată a fitoplanctnului este important raportul stoichiometric dintre azot, fosfor şi siliciu (N:P:Si), care conform [254] corespunde raportului de N16:P1:Si16. Anume după consumul formelor minerale ale elementelor biogene (N:P:Si) în ecosistemele acvatice poate fi explicată

structura comunităţilor de fitoplancton [86, 247]. Deseori, siliciul poate deveni factorul limitativ de creştere al algelor diatomee [171, 228]. Raportul Si:N mai mic decât raportul clasic Redfield de 1:1 merită o atenţie deosbită în creşterea algelor diatomee [100, 133], întâlnită mai des în apele eutrofizate, cu impact antropic [132, 261], favorizând dezvoltarea algelor cianobacterii [16, 189]. La fel şi raportul Si:P mai mic decât 16:1 poate rezulta în cazul pătrunderilor apelor reziduale bogate în compuşi ai fosforului ce poate provoca dezvoltarea ambundentă a algelor diatomee.

Deficitul de siliciu reprezintă un exemplu remarcabil de dezechilibru nutrițional: epuizarea siliciului dizolvat (DSi) conduce la scăderea biomasei de diatomee, cu consecințe directe asupra rețelei trofice, întrucât acestea sunt o sursă principală de energie și carbon pentru nivelurile trofice superioare. În paralel, această lipsă favorizează dezvoltarea altor grupe algale, inclusiv a unor specii potențial toxice din grupul cianobacteriilor sau al dinoflagelatelor, ceea ce determină înfloriri algale nocive.

Interacțiunile dintre elemente se manifestă și prin procesele microbiene. De exemplu, mineralizarea materiei organice eliberează simultan C, N și P, însă viteza și eficiența procesului depind de raportul C:N:P din substratul degradat. În cazul unui exces de carbon, procesele de denitrificare pot fi accelerate, conducând la pierderi de azot și la condiții anoxice. În schimb, în prezența unui raport echilibrat, reciclarea internă a nutrienților sprijină menținerea productivității ecosistemului.

Raporturile și formele chimice ale nutrienților exercită o influență directă asupra funcționării ecosistemelor acvatice prin:

1. Reglarea productivității primare – limitarea unuia dintre elementele esențiale (N, P sau Si) determină scăderea biomasei fitoplanctonice și modificarea compoziției speciilor dominante.
2. Structura comunităților trofice – modificările în disponibilitatea nutrienților favorizează anumite grupuri de producători primari (diatomee vs. cianobacterii), influențând întreaga rețea trofică până la nivelul peștilor.
3. Eficiența transferului trofic – comunitățile dominate de diatomee susțin un transfer energetic mai eficient către zooplancton și pești, comparativ cu cele dominate de cianobacterii, adesea greu digerabile și uneori toxice.
4. Procesele biogeochimice majore – raporturile nutritive controlează intensitatea proceselor de fotosinteză, respirație și denitrificare, influențând echilibrul oxigenului dizolvat și fluxurile de CO_2.
5. Stocarea carbonului – diatomeele, prin formarea de frustule silicioase, contribuie la transportul eficient al carbonului către sedimentele adânci, proces diminuat în condiții de deficit de siliciu.

În contextul schimbărilor climatice și al presiunilor antropice (eutrofizare, poluare difuză), relațiile dintre diferitele forme ale nutrienților devin factori determinanți ai rezilienței ecosistemelor. Dezechilibrele cronice pot conduce la stări alternative ale ecosistemelor, caracterizate prin scăderea biodiversității, apariția de zone hipoxice sau anoxice și reducerea capacității de autoreglare.

Eutrofizarea este unul dintre cele mai răspândite și intens studiate procese de degradare a ecosistemelor acvatice la nivel global. Uniunea Europeană definește eutrofizarea ca fiind îmbogățirea apei cu substanțe nutritive, în special compuși ai azotului și fosforului, care determină o creștere accelerată a algelor și a formelor superioare de viață vegetală, producând o perturbare nedorită a echilibrului organismelor prezente în apă și a calității apei respective [91]. Aceasta a devenit o problemă majoră de mediu pentru multe ecosisteme acvatice din întreaga lume cauzată în principal de aporturile antropice excesive de azot (N) și fosfor (P) [22, 60, 154, 169, 193]. Această dereglare apare în urma activităților umane care introduc în ape cantități mari de nutrienți, cum ar fi îngrășămintele chimice din agricultură, apa uzată provenită din industrie și gospodării sau diverse poluări atmosferice. Consecința directă este stimularea creșterii accelerate a biomasei algale și dezechilibrarea relațiilor trofice, cu efecte majore asupra calității apei, biodiversității și funcționării ciclurilor biogeochimice.

Un aspect central al eutrofizării îl constituie modificarea raporturilor stoichiometrice dintre elementele nutritive, în special raporturile N:P și Si:N. Când concentrațiile de fosfor și azot depășesc nivelurile limitative, iar siliciul devine relativ deficitar, comunitățile fitoplanctonice trec de la dominanța diatomeelor (care necesită siliciu pentru formarea frustulelor) la cianobacterii și alte grupuri algale cu cerințe reduse de siliciu.

În mod natural, eutrofizarea poate apărea lent, pe parcursul a sute sau chiar mii de ani, odată cu îmbătrânirea lacurilor și acumularea treptată a materialului organic și mineral. În prezent însă, activitățile antropice au accelerat dramatic acest proces, conducând la eutrofizare culturală, fenomen recunoscut ca o problemă critică de mediu pentru lacuri, râuri, estuare și zone costiere. În plus, această eutrofizare poate determina o creștere a acidității apei, afectând astfel condițiile de viață pentru hidrobionți (specii de organisme acvatice). Aceste schimbări în mediul acvatic pot provoca numeroase consecințe negative, cum ar fi mortalitatea hidrobionților din cauza modificărilor chimice ale apei, scăderea productivității ecosistemului acvatic, pierderea biodiversității și deteriorarea funcțiilor ecologice ale ecosistemului acvatic [82].

Procesul de eutrofizare a ecosistemelor acvatice este adesea asociat cu creșterea semnificativă a conținutului de azot în ape [1, 90, 184, 191] și este

cauza principală a eutrofizării în majoritatea ecosistemelor de coastă [193, 127]. Unii savanți leagă această idee și cu dublarea cantității de azot dizolvat, începând cu a doua jumătate a secolului XX, ca rezultat al activităților antropice [19, 159]. Conform lui [231], în prezent, aportul antropic de azot (N) pe Glob (160 mln tone N/an) depășește fixarea totală naturală azotului din Ocean (140 mln tone N /an), precum și limita planetară propusă de 62 mln tone N/an (limita peste care are loc destabilizarea ciclului azotului la nivel global datorită perturbărilor antropice). Alți savanți consideră că, datorită acțiunii antropice, cantitatea de azot dizolvat, la nivel global, se va duba până în anul 2050 comparativ cu anii 1990 [143, 112, 95]. Totuși, acest fenomen nu poate fi explicat doar prin sporirea cantității de azot. Eutrofizarea este un proces complex, care implică nu doar un surplus de azot, ci și o dereglare a echilibrului între diferitele componente nutritive din ecosistemele acvatice [311].

Azotul, deși este un nutrient esențial pentru creșterea plantelor și algelor, atunci când este prezent în cantități mari, poate duce la o proliferare excesivă a acestora. Totodată, nu doar azotul, ci și alți compuși nutritivi, cum ar fi fosforul, joacă un rol crucial în acest proces. Dezechilibrul dintre acești compuși nutritivi, atunci când există o cantitate prea mare de azot comparativ cu fosforul sau invers, poate accelera eutrofizarea. Aceasta poate duce la creșterea rapidă a algelor, care consumă mult oxigen și pot modifica structura trofică a ecosistemului acvatic. Troficitatea unu ecosistem acvatic sunt direct influențate de acest dezechilibru. De exemplu, în stadiile timpurii ale eutrofizării, un ecosistem poate fi considerat oligotrof (sărac în nutrienți), cu o biodiversitate mare și o productivitate scăzută. Pe măsură ce nutrienții, în special azotul și fosforul, se acumulează, ecosistemul devine mai eutrof (bogat în nutrienți), iar creșterea masivă a algelor reduce diversitatea biologică, afectând organismele acvatice, cum ar fi peștii și nevertebratele, care depind de o cantitate adecvată de oxigen și de o compoziție echilibrată a nutrienților. În concluzie, nu doar creșterea cantității de azot, ci și dereglarea echilibrului dintre compușii nutritivi din ape joacă un rol esențial în schimbarea nivelului de troficitate al ecosistemelor acvatice. Aceste schimbări pot duce la degradarea calității apei și la perturbarea întregii structuri ecologice, cu impacte semnificative asupra biodiversității și funcțiilor ecologice ale acestora.

Pentru ecosistemele acvatice din Republica Moldova, cercetările au demonstrat că nivelurile ridicate ale productivității primare sunt corelate cu concentrații specifice ale nutrienților principali. Astfel, s-a observat că pentru menținerea unei productivități primare optime, concentrația de azot dizolvat în apă ar trebui să se situeze în intervalul 1,5–3,0 mg N/l, în timp ce concentrația de fosfor ar trebui să fie cuprinsă între 0,15 și 0,3 mg P/l. În acest context, raportul stoichiometric optim azot-fosfor (N:P) pentru dezvoltarea echilibrată a producției primare în ecosistemele acvatice autohtone

este aproximativ de 10:1. Menținerea acestor intervale contribuie la stabilitatea ecologică a ecosistemelor, prevenind atât eutrofizarea excesivă, cât și limitarea creșterii fitoplanctonului, aspect esențial în managementul resurselor acvatice și conservarea biodiversității [341].

Deși majoritatea studiilor s-au axat în principal pe factorii care limitează producția de fitoplancton, cercetările au demonstrat că efecte similare asupra creșterii și dezvoltării pot fi observate și în cazul perifitonului [166], precum și în cadrul comunităților de macrofite acvatice [133]. Aceasta sugerează că reglarea disponibilității nutrienților și a condițiilor ecologice are un impact generalizat asupra diferitelor niveluri trofice și tipuri de comunități primare din ecosistemele acvatice, evidențiind importanța unei abordări integrate în studiul și managementul producției primare și al echilibrului ecologic.

2.3. Factorii naturali şi antropici determinanţi în migraţia elementelor nutritive în fluviul Nistru şi râul Prut

Bazinele hidrografice ale fluviului Nistru și râului Prut sunt rezultatul unei evoluții îndelungate a componentelor fizico-geografice, care interacționează permanent între ele.

Structura geologică. De la izvor și până la vărsare, fluviul Nistru străbate structuri geologice de compoziție și vârstă diferită, fapt ce determină formarea unor variate forme de relief (podișuri, văi, lunci, dealuri, câmpii ș.a.) în bazinul său hidrografic. Acestea la rândul lor, au condiționat apariția numeroaselor tipuri de soluri, de la cele argiloase, argilo-nisipoase, nisipo-mâloase și nisipoase, până la cernoziomuri. Diversitatea structurii tectonice a teritoriului influențează în mare măsură regimul de alimentare al fluviului, prin prezența numeroaselor izvoare din care își au originea majoritatea afluenților ce contribuie la alimentarea acestuia [341].

Pentru râul Prut, baza structurii geologice în limitele Carpaților este constituită din depunerile mezozoice (cuarțite, șisturi), acoperite de un strat de fliș alcătuit din nisipuri argiloase, luturi, marne și calcare [340]. Pentru Podișul Moldovei de Nord sunt caracteristice toltrele, iar mai la sud râul Prut străbate Câmpia Prutului de Mijloc, modelată prin ravene și vâlcele, și Câmpia Prutului Inferior, care se încheie cu o fâșie întinsă de plauri, situată în aval de orașul Cahul. În limitele Republicii Moldova, bazinul Prutului este alcătuit din roci sedimentare de vârstă neogenă, cretacică și siluriană (șisturi, nisipuri, nisipuri argiloase, argile, calcare și marne), iar solurile predominante sunt cele de tip cernoziomic.

Structura geologică a râurilor are un rol esențial în formarea caracteristicilor topografice ale bazinelor hidrografice, determinând totodată configurarea și particularitățile rețelei hidrografice.

Relieful exercită o influență directă asupra scurgerii fluviului Nistru, prin gradul de fragmentare și înclinarea versanților, ceea ce determină, la rândul său, redistribuirea teritorială a rezervei de apă acumulată sub formă de zăpadă [311]. Alunecările de teren, rigolele, pantele, formele carstice și aluviunile sunt caracteristice pentru bazinul hidrografic al Nistrului [316, 333]. Pe teritoriul Republicii Moldova, relieful bazinului râului Prut este determinat de Podișul Codrilor, caracterizat prin prezența dealurilor, văilor și vâlcelelor.

Clima. Poziția geografică a Republicii Moldova se încadrează în zona de contact a influențelor climatice ale Europei Centrale și de Est. Clima este temperat-continentală, caracterizată printr-o cantitate redusă de precipitații și printr-o amplitudine anuală medie ridicată a temperaturilor aerului. Acești factori exercită o influență directă asupra regimului hidrologic al ecosistemelor acvatice ale fluviului Nistru și ale râului Prut, determinând un caracter instabil, manifestat prin revărsări de primăvară, viituri estivale și etiaje în perioada de vară–toamnă [134]. Apele mari de primăvară apar ca urmare a topirii zăpezii din Carpați, Podișul Volîno-Podolian și, în mod direct, de pe teritoriul Republicii Moldova. Scurgerea nivală provoacă creșterea nivelului apei în râu, mai ales în cazul în care în această perioadă cad precipitații lichide. În cazul fluviului Nistru, acest fenomen poate persista până în luna mai. Revărsările cauzate de ploile torențiale sunt specifice întregii zone de sud-vest a țării. Viiturile pluviale sunt determinate de precipitațiile abundente care cad în perioada caldă a anului [342].

Regimul termic al fluviului Nistru și al râului Prut este determinat de zona climatică, poziția geografică, adâncimea și lățimea apei, fiind influențat de temperatura aerului și a substratului. Temperatura apei afectează starea și migrarea compușilor biogeni în ecosistemele acvatice. În general, atât în fluviul Nistru, cât și în râul Prut, temperatura apei crește de la cursul superior spre cel inferior, prezentând valori mai scăzute în partea superioară și mai ridicate în zona de vărsare. Temperatura, prin fluctuațiile sale și în interacțiune cu alți factori ecologici, condiționează direct structura biocenozelor din ecosistemele atât terestre, cât și acvatice.

Valorile temperaturii permit aprecierea influenței distribuției geografice asupra comunităților de hidrobionți și determină căile de adaptare comportamentală, fiziologică sau morfologică, menite să asigure menținerea balanței termice la nivelul fiecărui individ, având totodată un rol esențial în transferul de energie în cadrul ecosistemului acvatic. Valorile temperaturii permit aprecierea influenței distribuției geografice asupra comunităților de hidrobionți și determină căile lor de adaptare comportamentală, fiziologică sau morfologică, menite să mențină balanța termică a fiecărui individ, având totodată un rol esențial în transferul de energie în cadrul ecosistemului acvatic. Regimul termic al fluviului este determinat de temperatura aerului, influența apelor freatice și, de asemenea, de factorii antropici.

Regimul termic al fluviului Nistru a suferit modificări semnificative din cauza utilizării apelor pentru producerea energiei electrice în Ucraina. Aceste schimbări de temperatură sunt considerate, conform Directivei Cadru Apă (DCA), o formă de poluare termică, care influențează negativ starea ecosistemului acvatic. Creșterea sau fluctuațiile artificiale ale temperaturii apei afectează parametri fundamentali pentru viața acvatică, precum pH-ul și concentrația oxigenului dizolvat, determinând dezechilibre în procesele de producție și descompunere (primară și secundară) [147].

Cantitatea de precipitaţii, pentru unii ani incluși în studiu este reprezentată în tabelul 2.3.1. Precipitaţiile cad în fond în perioada caldă a anului sub formă de averse torențiale, 35-45% şi doar circa 10% din cantitatea lor anuală se prezintă sub formă de zăpadă. Precipitaţiile de primăvară şi toamnă alcătuiesc în medie câte 20-25% din cantitatea anuală [342]. Perioada de primăvara-vară, odată cu creșterea temperaturii aerului se caracterizează prin schimbarea umidității relative. Precipitațiile în cantități mici 30-65 mm, umiditatea relativă scăzută şi vitezele mari ale vântului contribuie la apariţia fenomenelor de secetă. Vara se înregistrează cele mai mari temperaturi cu averse de ploi frecvente de scurtă durată cu fenomene de furtună. În rezultatul ploilor torențiale în ecosistemele fluviului Nistru și râului Prut pătrund scurgerile de pe toate terenurile adiacente inclusiv și cele arabile, modificând conținutul elementelor biogene.

Tabelul 2.3.1. Cantitatea de precipitații de pe teritoriul Republicii Moldova, 2016-2022

	primăvara	vara	toamna
2016	• 55% din teritoriu: 108–138 mm (80–120% din normă) • restul teritoriului: 148–216 mm (125–180% din normă)	deficit semnificativ de precipitaţii în lunile iulie şi august	• majoritatea teritoriului: 115–220 mm (100–180% din normă) • nordul și sudul extrem: 245–280 mm (200–260% din normă, eveniment rar – 1/10–20 ani)
2017	**APRILIE** • 60% din teritoriu: 85–128 mm (230–350% din norma lunară) • Caracter: Eveniment extrem, înregistrat pentru prima dată în aprilie în toată perioada de observații	**IULIE** • Unele raioane sudice (Leova, Ceadâr-Lunga, Cahul, Căușeni, Vulcănești): 115–135 mm (200–240% din norma lunară), eveniment cu frecvență estimată 1 dată la 10 ani • Comrat: 165 mm (310% din norma lunară), eveniment rar – 1 dată la 30 ani	**SEPTEMBRIE** • 80% din teritoriu: 20–60 mm (25–65% din normă) • 10% din teritoriu: 5–15 mm (5–20% din normă) – deficit sever • 10% din teritoriu: 80–85 mm (100–105% din normă) – valori apropiate de normal Vreme caniculară cu deficit semnificativ de precipitaţii

	primăvara	vara	toamna
2018	**APRILIE – MAI** Deficit de precipitații. Pe teritoriu RM – 10–50 mm (10–55% din normă), eveniment rar, frecvență 1 dată la 10–30 ani	**AUGUST** 1–20 mm (2–40% din norma lunară)	**SEPTEMBRIE** 1–20 mm (2–40% din norma lunară)
2019	**MAI** În jumătatea de nord (30% din teritoriu) – 140–225 mm (250–400% din norma lunară), eveniment excepțional, prima înregistrare în perioada de observații	• iulie: 70% din teritoriu – 10–35 mm (15–50% din norma lunară) • august (a doua și a treia decadă): Precipitații aproape absente	S-a menținut deficitul de precipitații. • 65% din teritoriu – 50–85 mm (40–75% din normă) • Izolat, 20% din teritoriu – 35–45 mm (30–35% din normă)
2020	• Deficit de precipitații – martie – aprilie; • luna mai – 45–80 mm (80–165% din norma lunară).	**IUNIE** • 55–130 mm (75–165% din norma lunară); • ploi torenţiale – iulie • grindină – iunie-iulie	**OCTOMBRIE** • Pe cea mai mare parte a teritoriului – 60–115 mm (200–350% din norma lunară); • ploi torenţiale – septembrie-octombrie
2021	Suma lunară a constituit 110-215 mm (100-175% din normă): • în nordul ţării – 135-215 mm (100-175% din normă); – – în centrul ţării – 120-185 mm (105-145% din normă); – – în sudul ţării – 110-175 mm (100-150% din normă). Ploi puternice în luna mai.	deficitul semnificativ de precipitaţii	
2022	• în luna martie au căzut în fond 5-16 mm (15-55% din norma lunară), doar izolat – 20-30 mm (70-95% din norma lunară); • în luna mai suma acestora a constituit în fond 7-25 mm (10-50% din norma lunară), doar izolat – 30-40 mm (65-80% din norma lunară);	• în luna iunie cantitatea acestora nu a depășit 3-30 mm (15-40% din norma lunară); • în luna iulie pe 65% din teritoriu au căzut 15-40 mm (20-60% din norma lunară), în restul teritoriului cantitatea acestora nu a depășit 1-10 mm (2-15% din norma lunară);	**SEPTEMBRIE** ploi izolat puternice

Regimul hidrologic Regimul hidrologic al fluviului Nistru și al râului Prut, precum și calitatea apei ca mediu de trai pentru hidrobionți, sunt determinate de factori fizico-geografici (poziția geografică, condițiile geologice, relieful, solurile) și ecologici (climatul, vegetația, prezența lacurilor, bălților și mlaștinilor), a căror variabilitate se manifestă prin oscilații zilnice, sezoniere și anuale ale temperaturii și compoziției chimice a apei [339, 315].

Sursele principale de alimentare a fluviului Nistru şi râului Prut provine din zăpezi și precipitații [285], aportul apelor subterane fiind redus. Această particularitate determină maximele de debit primăvara, în timp ce alimentarea este predominant nivală iarna, pluvială vara și toamna. Regimul de scurgere prezintă variații sectoriale bine exprimate, iar debitele maxime sunt determinate de topirea zăpezilor și ploile torențiale. În ultimele decenii, regimul hidrologic al Nistrului a fost influențat semnificativ de factorul antropic, în special prin stocarea apei la Nodul Hidroenergetic Dnestrovsk (CHE-1) și eliberarea controlată a debitelor pe teritoriul Republicii Moldova [310].

Flora în bazinul hidrografic al Nistrului este reprezentată prin vegetație de stepă și silvostepă. Pădurile se întîlnesc tot mai rar, devenind tot mai puțin dese, crește cantitatea desișurilor de arbuști [316]. Flora în bazinul hidrografic al Prutului, în regiunea de sud este constituită din vegetaţie palustră (de baltă) asociată cu cea acvatică, precum şi comunităţi de lizieră cu ierburi înalte higrofile. Se întîlnesc specii mezofile şi mezohidrofile de luncă. Pajiştile de altitudine joasă şi cele panonice de loess sunt populate de specii xerofite şi xeromezofite, mai puţine de cele mezofile [23].

Sectoarele îmlăștinite din bazinul hidrografic al fluviului Nistru prezintă mlaștini de luncă, răspîndite predominant în văile râurilor cum ar fi Răut (pe unele sectoare ale cursului mediu) şi râului Bâc (în cursul inferior) de pe teritoriul Republicii Moldova [331, 339]. Mlaştinile nistrene au o suprafaţă de cca 320 km^2, aproximativ 30% din ele sunt transformate în terenuri arabile şi gospodării piscicole, o parte din ele sunt păstrate ca locuri de reproducere naturală [306].

Poluarea şi antropizarea bazinelor hidrografice investigate. Intensitatea proceselor de migrare a elementelor biogene precum și sporirea conținutului lor în apă în ecosistemele acvatice fluviului Nistru şi râului Prut este supusă influenței factorului antropic. Presiunea antropică asupra apelor de suprafață din bazinul hidrografic al fluviului Nistru se face resimțită prin numărul total de locuitori în bazinul hidrografic al fl. Nistru (999 localități cu 31 999 200 locuitori) [316], şi r. Prut (462 localităţi cu 798 700 mii locuitori) și încărcarea organică generată de aceștea prin activitățile industriale și casnice cotidiene ce determină gradul înalt de poluare a ecosistemelor acvatice a fluviului Nistru şi râului Prut.

Creșterea densității populației exercită o presiune tot mai accentuată asupra corpurilor și cursurilor de apă, determinând o degradare progresivă a calității acestora. Printre principalele surse de contaminare se numără elementele biogene, îndeosebi compușii de fosfor și azot [28, 59], precum și poluanții organici, care generează efecte negative semnificative atât asupra sănătății populației, cât și asupra funcționării și stabilității ecosistemelor acvatice [135].

Principalele surse de poluare cu fosfor provin din ramurile agricole (zootehnie, ș.a) precum și apele industriale și menajere. Conform [255], trei

pătrimi din fondul funciar din bazinul hidrografic al fluviului Nistru, în limitele Republicii Moldova, sunt terenuri agricole. O situaţie similară este şi în bazinul hidrografic al râului Prut care se caraterizează printr-o regiune tipic agrară, terenurile agricole ocupând aproximativ 76,8 % din suprafaţa lui.

Conform [54], în bazinul hidrografic al fluviului Nistru în perioada anului 2011 au fost evacuate în total 674,3 mln. m^3 de ape reziduale dintre care 10,3 mln. m^3 în r. Răut, 52,6 mln. m^3 în r. Bâc și 0,5 mln. m^3 în r. Botna.

Împreună cu apele afluenților de pe teritoriul Moldovei în fluviul Nistru pătrund cantități mari de compuși organici ce se reflectă negativ asupra regimului hidrochimic [24, 287] și hidrobiologic [38, 156]. Sporirea conținutului elementelor biogene în apa fluviului Nistru a provocat dezvoltarea ambudentă a plantelor acvatice [337], dispariția și scăderea productivității grupelor principale de hidrobionți cu predominarea speciilor indicatoare de poluare cu substanță organică.

Problema poluării ecosistemelor acvatice fluviului Nistru şi râului Prut, poate fi determinată de lipsa stațiilor de epurare în unele localități sau de ineficiența iepurării apelor reziduale care au un efect imediat asupra calității apei. Conform [180] prin afluentul său – r. Bâc, în fluviul Nistru nimeresc ape uzate sau insuficient tratate de la stațiile de epurare Călărași, Strășeni, Chișinău, Anenii Noi ce se caracterizează cu un conținut sporit de ioni de amoniu, nitrit, nitrați, detergenți, metale grele precum și cu cel mai redus conținut de oxigen ce poate provoca pieirea multor specii de hidrobionți. Autorul indică că, numai din or. Strășeni, în mediul natural sunt pompate zilnic 800 m^3 ape uzate neepurate care nimeresc apoi în lacul de acumulare Ghidighici, zonă de agrement pentru populație, pescuit, apa fiind utilizată parțial pentru irigarea culturilor agricole; din s. Bulboaca, prin stația de epurare care deservește și r. Anenii-Noi nimeresc cca 115000 m^3/anual ape neepurate.

Acelaşi tip de presiune antropică este observată şi în bazinul hidrogrfic al r. Prut, în care nimeresc volume mari de apă uzate netratate ale oraşelor (Ungheni, Cahul, Leova etc.) care deţin un sistem de aprovizionare cu apă dar nu dispun de sisteme de canalizare şi staţii de epurare [77]. Volumul mare al apelor uzate evacuate atribuite unor localităţi depinde şi de prezenţa întreprinderilor industriale (fabrici de zahăr şi vinuri, combinate de panificaţie ş.a.).

Poluarea resurselor de apă este amplificată de depozitarea necontrolată a deșeurilor în locuri neautorizate, inclusiv pe malurile râulețelor și pe terenurile agricole, de unde, în timpul precipitațiilor, acestea sunt antrenate în apele de suprafață. Acest proces contribuie la degradarea suplimentară a calității apei și afectează negativ ecosistemele acvatice, diminuând funcționalitatea lor ecologică și compromițând condițiile de viață ale hidrobionților.

Una din problemele strigente atât cu pericol de poluare a mediului cât și pentru sănătatea populației sunt depozitele de pesticide inutilizabile de pe

teritoriul Republicii Moldova, amplasate atât în bazinul hidrografic al fluviului Nistru (or. Călărași – 97,5 tone substanțe solide și 1,9 tone substanță lichidă; s. Calfa, Anenii-Noi – 5 tone de pesticide) cât și a r. Prut (s. Slobozia Mare, Cahul) [180].

O altă problemă strigentă asupra funcționării ecosistemului acvatic al fluviului Nistru, care pe parcursul anilor a condus la schimbări esențiale în regimul hidrochimic al fl. Nistru cu schimbări esențiale asupra calității apei precum și asupra comunităților de hidrobionți au fost construcțiile hidrocentralei de la Dubăsari (1954), în sectorul mediu al Nistrului și a hidrocentralei de la Novodnestrovsk (1991) la hotarul cu poarta de intrare a fl. Nistru pe teritoriul Republicii Moldova [284] și a hidrocentralei de la Costești-Stânca (1978) pe r. Prut.

Construcția hidrocentralei Costești–Stânca, pe râul Prut nu a evidențiat un impact semnificativ asupra volumului total de apă scurs în aval, ci doar asupra distribuției sezoniere a debitului râului [62, 8].

Punerea în funcțiune a nodurilor hidrotehnice existente (CHEAP Novodnestrovsk), s-a înregistrat o deteriorare a stării ecosistemului acvatic al fl. Nistru prin fluctuații diurne bruște a debitului și nivelului apei, dezechilibru al regimului termic [307]. Eliberarea apei reci din straturile inferioare ale lacului de acumulare de la Novodnestrovk a determinat modificări semnificative în structura ihtiocenozei Nistrului, conducând la dispariția unui număr important de specii și la substituirea speciilor valoroase cu unele comune, mai rezistente [37].

Deoarece pentru deversări sunt utilizate straturile inferioare ale apei din lacul de acumulare, aceasta se menține rece pe tot parcursul anului și are o transparență ridicată. În consecință, în sectorul Nistrului de Mijloc pătrunde apă prin care lumina se propagă foarte bine, ceea ce stimulează dezvoltarea excesivă a vegetației acvatice. După moartea biomasei, aceasta este transportată în aval până la lacul de acumulare Dubăsari, unde contribuie la procese de înnămolire, la poluarea suplimentară a fluviului cu compuși ai elementelor biogene [28, 29] și la diminuarea capacității sale de autoepurare [146].

CAPITOLUL III
CONTEXTUL GEOGRAFIC ȘI ECOLOGIC AL FLUVIULUI NISTRU ȘI RÂULUI PRUT

3.1. Fluviul Nistru – caracteristica geografică și ecologică

Fluviul Nistru se înscrie între cele mai importante cursuri de apă din Europa, fiind recunoscut atât prin dimensiuni, cât și prin rolul său ecologic și socio-economic în regiune. Acesta străbate teritoriile a două state – Republica Moldova și Ucraina – și se varsă în Marea Neagră, constituind principala arteră hidrografică a Republicii Moldova. Importanța sa rezidă în special în funcția de sursă primară de apă potabilă pentru peste un milion de locuitori din Republica Moldova și aproximativ 2,6 milioane de locuitori din regiunea Odesa (Ucraina), ceea ce evidențiază rolul strategic al fluviului în asigurarea securității hidrice transfrontaliere [79, 285]. Fluviul Nistru își are originea în Carpații Ucraineni, colectându-și apele din izvoarele situate pe versantul de nord-vest al muntelui Rozluci, în apropierea satului Volcie. Lungimea totală a fluviului este de 1352 km, cu un debit mediu anual estimat la circa 10 km^3. Pe teritoriul Ucrainei acesta parcurge aproximativ 700 km, după care pătrunde în Republica Moldova la Naslavcea, străbate 652 km pe teritoriul țării și se varsă în limanul Nistrului, aflat în Marea Neagră, la circa 35 km nord-vest de orașul Odesa. O particularitate hidrografică distinctivă a bazinului Nistrului o constituie lipsa afluenților de mari dimensiuni, fiind în schimb caracterizat printr-un număr ridicat de afluenți mici. Suprafața bazinului hidrografic al fluviului Nistru se desfășoară sub forma unei fâșii cu lățimea de până la 100 km și acoperă 72 100 km^2, dintre care 31 000 km^2 pe partea dreaptă și 41 000 km^2 pe partea stângă, inclusiv 19 070 km^2 pe teritoriul Republicii Moldova [54]. În bazinul fluviului Nistru există, în total, 16 890 de afluenți de diferit ordin, cu o lungime cumulată de 42 761 km. Predomină râurile mici, cu lungimea de până la 10 km (16 294 râuri, însumând 26 164 km); 449 de râuri au lungimea de 10–25 km, 86 de râuri – 26–50 km, 45 – 51–100 km și 15 râuri – între 101 și 300 km [338].

Pe teritoriul Republicii Moldova, rețeaua hidrografică a fluviului Nistru cuprinde 1 686 de râuri, densitatea acesteia fiind de 0,46 km/km^2. În fluviul Nistru se varsă 90 de afluenți, fiecare cu lungimea de circa 10 km, însumând o lungime totală de aproximativ 325 km [338]. În Republica Moldova, bazinul fluviului Nistru acoperă circa 59% din teritoriu, majoritatea fiind reprezentată de podișuri cu altitudini între 280 și peste 400 m, precum Podolia, Moldova de Nord, Ciulucuri, Nistru și Codrii. Bazinul hidrografic al Nistrului străbate și stepa Bălțului, care se caracterizează printr-un relief relativ ne-

ted, slab deluros [290]. Bazinul hidrografic al Nistrului, pe teritoriul Republicii Moldova, cuprinde numeroase lacuri de acumulare, în special în bazinul hidrografic al râului Răut și al altor afluenți.

Fluviul Nistru este, arbitrar, împărțit în trei sectoare [54]: cursul superior – de la izvor până la satul Nijnee; cursul mijlociu – de la satul Nijnee până la orașul Dubăsari și cursul inferior – de la orașul Dubăsari până la gura de vărsare. În acest context, teritoriul Republicii Moldova se încadrează în sectoarele Mijlociu și Inferior ale fluviului Nistru. Conform [339], zona Nistrului Mijlociu include bazinul hidrografic al râurilor mici, precum și bazinul râului Răut, care este situat integral pe teritoriul Moldovei. În limitele țării, această zonă este arbitrar delimitată de lacul de acumulare Dubăsari, aval de acest lac începe, conform clasificării, sectorul Nistrului Inferior.

Pe teritoriul Republicii Moldova, de la satul Naslavcea până la orașul Dubăsari, valea Nistrului are formă de „V" latin, cu versanți abrupți și pante domoale alcătuite din calcare și șisturi argiloase. Albia râului este puternic meandrată (12–15 km), cu puține ramificații, primind afluenți importanți pe malul stâng, precum Zolotaia, Lipa, Siret, Smotrici și alții [338].

În cursul său inferior, aval de orașul Dubăsari, Nistrul pătrunde în șesul Mării Negre. Aval de orașul Tighina, fluviul curge lin spre Marea Neagră, formând numeroase brațe, dintre care cel mai important este brațul Turunciuc, prin care se scurge aproximativ o treime din debitul total al fluviului [111]. Afluenţii principali din cursul inferior al Nistrului sunt Răutul, Ichelul, Bâcul, Botna – din dreapta şi Comarovca Mare, Cuciurgan, Taşlâc – din stânga.

În cursul inferior, albia Nistrului este instabilă și puternic meandrată. La 1 km aval de satul Cioburciu, fluviul se bifurcă în brațul Turunciuc (≈70 km), care se varsă prin lacul Beloe și preia aproximativ o treime din debitul total [44].

Aval de satul Maiaci, din fluviul Nistru se desprinde canalul Turunciuc, construit artificial, având o lungime de aproximativ 100 m și o adâncime de 9–10 m. Astfel, apele Nistrului ajung în liman prin două brațe: Nistrul propriu-zis și canalul Turunciuc [290].

3.2. Râul Prut – caracteristica geografică și ecologică

Râul Prut reprezintă al doilea râu ca mărime de pe teritoriul Republicii Moldova, având un rol hidrogeografic și geopolitic deosebit, întrucât formează granița de vest cu România și, parțial, frontiera de nord-vest cu Ucraina. Bazinul hidrografic al r. Prut are caracter transfrontalier, integrând cursuri de apă și teritorii din cele trei state, și se constituie drept unul dintre principalii afluenți ai fluviului Dunărea, contribuind semnificativ la regimul hidrologic, la transportul de sedimente și la aportul de nutrienți în sistemul Dunării.

Bazinul râului Prut, având caracter transfrontalier, se află pe teritoriul a trei țări: 28% în Moldova, 33% în Ucraina și 39% în România. Lungimea râului este de 967 km, cu suprafaţa totală a bazinului de recepţie – 27540 km^2, inclusiv pe teritoriul republicii – 7990 km^2. [77, 354, 355]. Pe teritoriul Republicii Moldova, lungimea râului este de 695 km, adică 71,9% din lungimea totală.

Râul Prut izvorăște din panta sud-vestică a muntelui Goverla, la 15 km sud-sud-est de satul Vorokhta, în masivul Cernogora din Carpații Pădureși, la o altitudine de peste 2000 m și se varsă în fluviul Dunărea la sud de satul Giurgiulești, la aproximativ 164 km de gura Dunării.

În limitele Republicii Moldova, bazinul hidrografic al râului Prut este format predominant din roci sedimentare aparținând diferitelor ere geologice, de la silurian până la cretacic și neogen. Aceste formațiuni includ șisturi argiloase, nisipuri, conglomerate și calcare, care influențează caracteristicile hidrologice și geomorfologice ale bazinului, precum capacitatea de infiltrare, debitul de bază al râurilor și stabilitatea malurilor. Structura litologică variată determină, de asemenea, particularități în distribuția nutrienților și sedimentele transportate de cursurile de apă, având un impact direct asupra ecosistemelor acvatice și a utilizării resurselor de apă.

Clima bazinului râului Prut este temperat-continentală, fiind caracterizată în ultimii ani de cantități reduse de zăpadă în timpul iernii, precipitații scăzute și temperaturi ridicate în perioada de vară. Iernile sunt relativ scurte și calde, cu strat de zăpadă subțire, iar verile sunt lungi, fierbinți și secetoase. Datorită caracterului său montan în partea superioară, râul poate genera inundații puternice, precum cea înregistrată în anul 2010. Precipitațiile minime se înregistrează în perioada rece a anului, în timp ce maximele cad în lunile calde [341]. Această distribuție sezonieră a precipitațiilor influențează regimul hidrologic, debitul și potențialul de inundații al râului.

Solurile din bazinul râului Prut sunt preponderent cernoziomice, favorabile agriculturii și vegetației naturale. Pe cursul superior, Prutul se manifestă ca un râu tipic de munte, cu curenți rapizi, praguri și cascade, în timp ce pe teritoriul Republicii Moldova cursul său devine mai domol, cu maluri relativ joase [340]. Bazinul hidrografic al Prutului, aflat în limitele Podișului Moldovei, poate fi topografic împărțit în trei categorii: terenuri cu altitudine mare (250–300 m), medie (200–250 m) și joasă (până la 60 m) [54]. Această diversitate altitudinală influențează regimul hidrologic, viteza curgerii și potențialul de eroziune al râului, precum și distribuția ecosistemelor acvatice și terestre din bazin.

Râul Prut are un debit mediu anual de aproximativ 2,9 km^3, regimul său hidrologic fiind determinat în principal de tipul de alimentare. Precipitațiile atmosferice constituie sursa principală de alimentare a râului. În anumite perioade, pe teritoriul Republicii Moldova se manifestă viituri catastrofale,

generate de ploile abundente care se formează în regiunea carpatică, acestea influențând semnificativ dinamica debitului, eroziunea malurilor și transportul de sedimente în albia râului.

Principalii afluenți ai râului Prut pe teritoriul Republicii Moldova sunt râurile Camenca, Ciuhur, Racovăţ, Gîrla Mare, Nîrnova, Lăpuşna și Sărata, precum și alți afluenți secundari.

Conform [77], în bazinul hidrografic al râului Prut locuiește aproximativ 22,4% din populația totală a Republicii Moldova. În același timp, terenurile arabile ocupă circa 52,5% din suprafața bazinului, ceea ce implică atât captarea semnificativă a apei pentru irigații și alte utilizări antropice, cât și pătrunderea compușilor de azot și fosfor în cursurile de apă, ca rezultat al aplicării îngrășămintelor chimice. Aceste procese influențează calitatea apei și echilibrul ecologic al ecosistemelor acvatice din bazin.

3.3. Amplasarea stațiilor de prelevare și metodologia de investigare a calității apelor în ecosistemele fluviului Nistru și râului Prut

Pentru evaluarea proceselor de migrare a alementelor nutritive precum și a calităţii apelor în ecosistemele fluviului Nistru și râului Prut, probele de apă au fost colectate sistematic în limitele Republicii Moldova în perioada 2016-2024. Staţiile de prelevare a probelor hidrochimice pe fluviul Nistru şi lacul de acumulare Dubăsari au fost: Naslavcea, Vălcineț, Soroca, Camenca, Erjovo, Goieni, Cocieri, Vadul-lui-Vodă, Varnița, Sucleia, Palanca. Staţiile de colectare pe râul Prut au fost: Branişte, Sculeni, Leuşeni, Cahul, Câşliţa-Prut şi Giurgiuleşti (Fig. 3.3.1).

Coordonatele geografice ale localităților reflectă poziția acestora de-a lungul fluviului Nistru și râului Prut. Localitățile selectate acoperă principalele unități hidrografice și geomorfologice ale cursului fluviului Nistru și râului Prut pe teritoriul Republicii Moldova, fiind relevante pentru evaluarea variațiilor spațiale ale paremetrilor hidrochimici și ecologici (Tab. 3.3.1).

La baza cercetărilor au fost puse și datele multianuale a Laboratorului de Hidrobiologie și Ecotoxicologie ce caracterizează conținutul elementelor biogene în ecosistemele investigate. Metodologia adoptată a inclus atât tehnici de prelevare standardizate, cât și analize hidrochimice de laborator realizate conform protocoalelor naționale adaptate celor internaționale [216. 217, 218]. Prelevarea probelor de apă s-a efectuat sistematic, ce ne-au permis obținerea datelor reprezentative, necesare pentru evaluarea impactului factorilor naturali și antropici asupra calității apelor. În laborator, probele de apă au fost supuse analizelor, utilizând metode spectrofotometrice, adaptate pentru determinarea elementelor biogene esențiale (azot, fosfor, siliciu),

utilizând spectrofotometrul Specord 210 AnalyticJena cu set sowtare [113, 172]. Evaluarea calității apei din ecosistemele acvatice investigate a fost efectuată ținând cont de cerințele Regulamentului cu privirea la cerințele de calitate a mediului pentru apele de suprafață aprobat prin HG nr. 890 din 22.11.2013 [201]. Prin integrarea datelor multianuale cu rezultatele obținute în cadrul investigațiilor actuale, s-a realizat o evaluare complexă a stării ecologice a ecosistemelor acvatice monitorizate, precum și a mecanismelor implicate în migrarea și transformarea nutrienților.

Tabelul 3.3.1. Coordonatele geografice ale localităților (stațiilor de colectare) situate pe fluviul Nistru și râul Prut

Nr.	Localitatea	Coordonate (N/E)	Descrierea stațiilor de colectare
Fluviul Nistru			
1.	Naslavcea	48°29′21″ /27°34′54″	Stație influențată de regimul de exploatare al hidrocentralei Novodnestrovsk, în special prin variații artificiale ale debitelor, nivelurilor apei și vitezei de scurgere.
2.	Vălcineț	48°26′75″ /27°41′85″	Stație, unfe fl. Nistru menține un caracter predominant natural, cu influențe antropice moderate.
3.	Soroca	48°08′35″ /28°18′13″	Stație situată în aval de or. Soroca, localitate lipsită de stație de epurare a apelor uzate, caracterizată prin intensificarea presiunilor antropice, cu impact semnificativ asupra calității apei.
4.	Camenca	48°0′45″ /28°42′17″	Situată în aval de or. Camenca, caracterizată prin lărgirea luncii fluviului și influențe antropice preponderent agricole și asociate localităților riverane.
5.	Erjova	47°50′10″ /29°01′17″	Caracterizată cu impact antropic redus.
6.	Goieni	47°22′28″ /29°09′12″	Regim hidrodinamic modificat de lacul de acumulare Dubăsari, influențează circulația sedimentelor acvatice. Activitățile locale includ agricultură cu aport moderat de poluanți din surse difuze. Presiunea urbană directă este redusă, deoarece nu există orașe mari în imediata apropiere.
7.	Cocieri	47°16′58″ /29°07′31″	Poziția stației permite monitorizarea influențelor combinate ale afluenților și regimului artificial al lacului de acumulare Dubăsari, care determină reducerea vitezei de curgere, favorizând sedimentarea particulelor în suspensie.

Nr.	Localitatea	Coordonate (N/E)	Descrierea stațiilor de colectare
8.	Vadul-lui-Vodă	47°05′19″ /29°05′22″	Reprezintă o localitate cu importanță recreativă majoră, amplasată în apropierea municipiului Chișinău, unde impactul antropic asupra fluviului este accentuat, în special în perioada estivală.
9.	Varnița	46°52′53″ /29°28′59″	Caracterizată printr-o intensificare a activităților economice și a presiunilor antropice cumulative, influența r. Bâc.
10.	Sucleia	46°48′06″ /29°40′04″	Situată în aval de or. Bender și Tiraspol, caracterizată printr-o intensificare a activităților economice și a presiunilor antropice cumulative.
11.	Palanca	46°24′62″ /30°07′92″	Este o stație de importanță strategică pentru evaluarea stării ecologice finale a fluviului.
Râul Prut			
12.	Branište	47°47′52″ /27°14′19″	Stație situată în aval de lacul de acumulare Costești-Stânca (≈15 km), regim natural al apei, activități agricole, presiune antropică redusă.
13.	Sculeni	47°19′34″ /27°36′40″	Stație cu presiune antropică moderată.
14.	Leușeni	46°47′32″ /28°9′17″	Stație cu presiune antropică moderată, sector de râu cu afluenți secundari
15.	Cahul	45°55′16″ /28°7′33″	Stație caracterizată cu presiune antropică accentuată, calitatea apei afectată.
16.	Câșlița-Prut	45°32′57″ /28°9′60″	Stație influențată atât de debitul principal al Prutului, cât și de aportul afluenților locali, precum și de variațiile sezoniere ale regimului de scurgere. Influențe antropice agricole și rurale cu aporturi de nutrienți.
17.	Giurgiulești	45°28′20″ /28°11′46″	Stație în sectorul inferioral râului, zona de vărsare în fl. Dunăre, caracterizată de influență fluvială transfrontalieră, agricultură și activități economice.

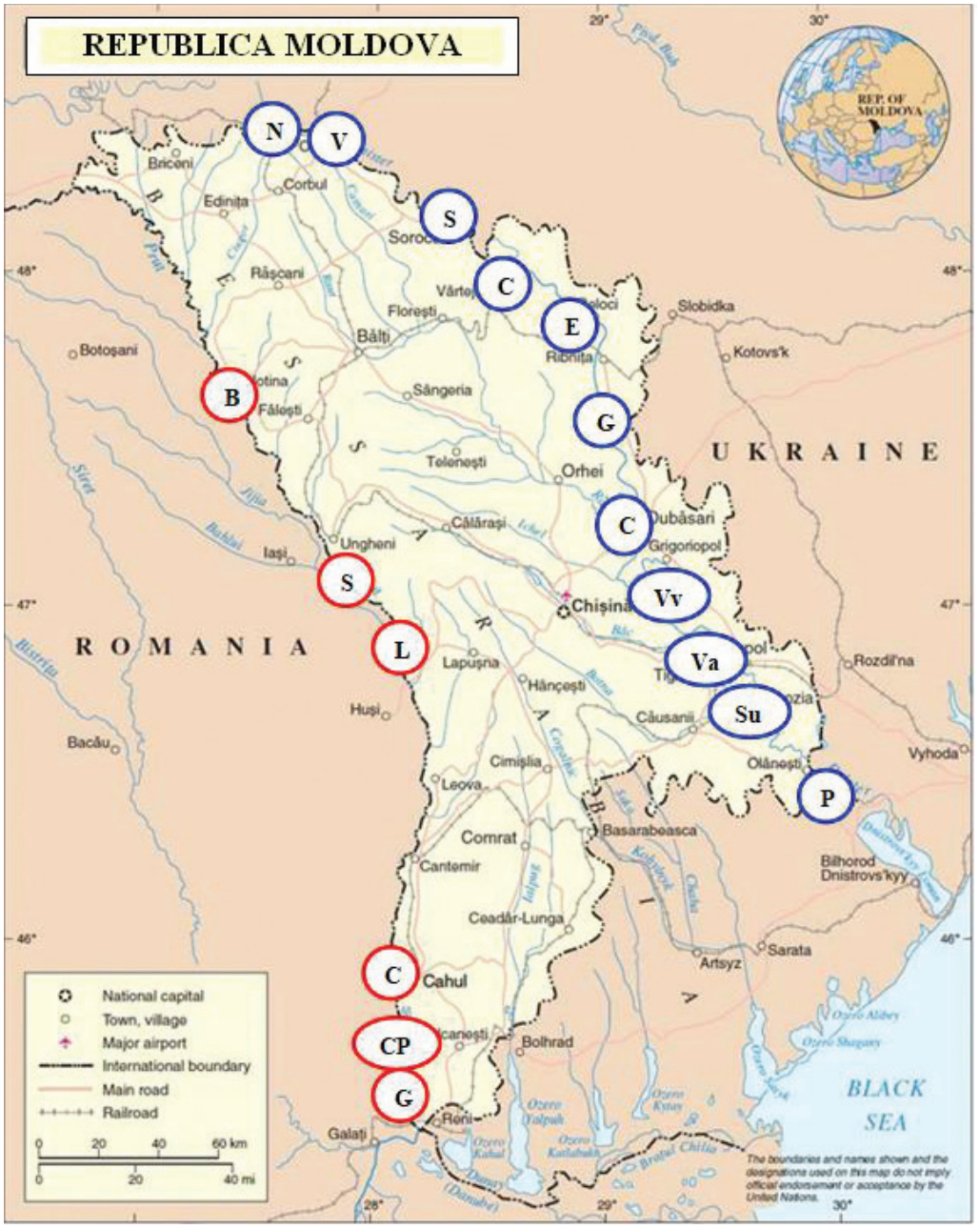


Fig. 3.3.1. Schema amplasării fl. Nistru și r. Prut și a stațiilor de prelevare a probelor hidrochimice

R. Prut: B – Branişte, S – Sculeni, L – Leuşeni, C – Cahul, C-P – Câşliţa – Prut, G – Giurgiuleşti;
Fl. Nistru: N – Naslavcea, V – Vălcineţ, S – Soroca, C – Camenca, E – Erjovo, G – Goieni, Co – Cocieri, Vv – Vadul lui Vodă, V – Varniţa, Su – Sucleia, P – Palanca.

CAPITOLUL IV
DINAMICA ELEMENTELOR NUTRITIVE ÎN FLUVIUL NISTRU ȘI RÂUL PRUT

Rolul important al compuşilor de azot, fosfor şi siliciu în funcţionarea ecosistemelor acvatice în special la decurgerea proceselor producţional – destrucionale precum şi în menţinerea activităţilor vitale a grupelor de hidrobionţi este indiscutabil. Concentraţiile optime ale compuşilor de azot şi fosfor în ecosistemele acvatice contribuie la sporirea producţiei grupelor principale de hidrobionţi: fitoplancton, zooplancton, bentos. Pe de altă parte, influenţa diferitor factori îndeosebi cel antropic asupra conţinutului compuşilor de azot şi fosfor, deseori modifică statutul trofic, micşorează intensitatea proceselor de mineralizare, determină calitatea apei a ecosistemelor acvatice investigate, ş.a.

4.1. Dinamica multianuală, sezonieră a compușilor de azot în fluviul Nistru și râul Prut (azot mineral, azot organic, azot total)

Azotul este unul din cele mai importante elemente biogene, în mod esenţial influenţează asupra productivităţii biologice în ecosistemele acvatice. În concentraţii optime sporeşte producţia fitoplanctonului, fitobentosului şi a macrofitelor. Deficitul azotului mineral duce la scăderea intensităţii fotosintezei plantelor. În acelaşi timp, pătrunderea în exces a compuşilor de azot deseori serveşte ca sursă de poluare a ecosistemelor acvatice [138, 139, 214].

Compușii azotului au un rol cheie în evaluarea stării ecologice a ecosistemelor acvatice, de aceea determinarea conținutului lor reprezintă o parte integrantă a monitoringului apelor naturale. Concentrațiile azotului, îndeosebi a nitraților, în apele naturale depind de mulți factori, inclusiv poziția geografică, perioada sezonieră, situația hidrologică, sursa poluărilor etc.

În ecosistemele acvatice, concentrația azotului este determinată atât de intensitatea și frecvența aportului său din sursele naturale și antropice, cât și de natura și dinamica proceselor biochimice care se desfășoară în bazinele acvatice [45]. Principalele surse naturale de aport al azotului în ecosistemele acvatice includ precipitațiile atmosferice, care aduc compuși azotați dizolvați din atmosferă, compușii organici și anorganici de origine alohtonă, transportați din bazinele de colectare prin scurgeri și cursuri de apă, precum și procesul de fixare biologică a azotului molecular realizat de microorganisme [89, 106, 317]. Aceste surse contribuie la menținerea echilibrului nutrițional

al ecosistemului și determină disponibilitatea azotului pentru comunitățile fitoplanctonice și bacteriene, influențând astfel dinamica biogeochimică și productivitatea primară a bazinelor acvatice.

Însă prezența azotului în apă este reglată nu numai de procesele de pătrundere dar şi de utilizarea lui de către hidrobionţi și managementul ecosistemelor acvatice [214].

Potrivit unor cercetători, sursa principală intrabazinală a ionilor de amoniu în ecosistemele acvatice este reprezentată de procesul de mineralizare a compușilor organici, care se desfășoară atât în stratul de apă, cât și în depunerile subacvatice. Acest proces implică degradarea materiilor organice provenite din resturi vegetale, animale și deșeuri microbiene, sub acțiunea enzimelor microbiene și a condițiilor fizico-chimice ale mediului, ceea ce conduce la eliberarea graduală a ionilor de amoniu. Această formă de azot mineral devine disponibilă pentru asimilare de către fitoplancton și alte organisme acvatice, influențând semnificativ ciclul biogeochimic al azotului și echilibrul nutritiv al bazinelor acvatice. A fost demonstrat demonstrat că aproximativ 40–50% din cantitatea totală de azot care pătrunde în sedimentele subacvatice prin procesul de sedimentație este supusă ulterior proceselor de mineralizare, transformându-se în formă amoniacală. Acest fenomen are o importanță majoră în dinamica ciclului azotului, întrucât amoniul rezultat poate fi eliberat din nou în stratul de apă prin procese de difuzie, contribuind astfel la menținerea unui flux continuu de azot între sedimente și stratul de apă. Prin urmare, sedimentele subacvatice nu reprezintă doar un compartiment de acumulare, ci și o sursă secundară activă de compuși azotați, cu impact semnificativ asupra echilibrului trofic și asupra proceselor biogeochimice din ecosistemele acvatice. În plus, o sursă naturală importantă de aport a ionilor de amoniu în stratul de apă o constituie produșii metabolici ai hidrobionților. În urma proceselor fiziologice de excreție și degradare a substanțelor organice provenite din activitatea vitală a organismelor acvatice, azotul organic este transformat în forme minerale, predominant în amoniu. Acest mecanism contribuie la circulația internă a azotului în ecosistem, reprezentând o verigă esențială în menținerea echilibrului biogeochimic și a productivității biologice a bazinelor acvatice.

Ionii de amoniu ($N\text{-}NH_4^+$). În apele de suprafaţă nepoluate sursele ionilor de amoniu sunt procesele degradării chimice a substanţelor proteice, transformarea aminoacizilor, procesele metabolice, cât și pieirea hidrobionţilor, îndeosebi a fito- şi bacterioplanctonului. Ionii de amoniu sunt asimilaţi de plante în timpul fotosintezei şi pot fi oxidaţi în nitriţi sau nitraţi [242].

Sursele antropogene principale ale ionilor de amoniu sunt fermele animaliere, apele reziduale menajere, scurgerea de suprafaţă, de pe terenurile agricole şi de asemenea, apele reziduale ale întreprinderilor industriei alimentare, chimice, cocsochimice, cea a lemnului [260]. De aceea prezenţa io-

nilor de amoniu în cantităţi sporite în apele naturale reprezintă un indicator precis al unei poluări recente a apei cu compuși organici de natură proteică.

În apele de suprafață nepoluate, concentrația ionilor de amoniu este, de regulă, foarte redusă, situându-se la valori de ordinul sutimilor de mgN/l și doar în cazuri excepționale atingând concentrații de până la 0,5 mgN/l. Aceste niveluri scăzute reflectă echilibrul natural dintre procesele de formare a amoniului, prin degradarea materiei organice, și procesele de consum, precum nitrificarea și asimilarea biologică. Menținerea unor concentrații atât de mici constituie un indicator al purității relative a apei și a activității biologice eficiente în cadrul ecosistemului acvatic.

Pentru pești, prezența ionilor de amoniu în concentrații de aproximativ 1 mg/l în mediul acvatic determină o reducere semnificativă a capacității hemoglobinei de a se combina cu oxigenul, afectând astfel procesele respiratorii și metabolismul tisular. Manifestările clinice ale intoxicației cu amoniu se caracterizează prin stări de agitație, mișcări dezordonate, tremur și pierderea coordonării motorii. Mecanismul fiziopatologic al acestor efecte se bazează pe acțiunea toxică a ionilor de amoniu asupra sistemului nervos central, care se manifestă prin excitare neuronală urmată de inhibiție și colaps funcțional. În paralel, are loc afectarea epiteliului branhial, manifestată prin paralizie și perturbarea schimbului gazos, precum și hemoliza eritrocitelor, care contribuie suplimentar la hipoxia tisulară. Aceste procese, corelate, conduc la dereglări profunde ale homeostaziei și pot cauza mortalitate semnificativă în populațiile piscicole expuse.

Toxicitatea amoniului în ecosistemele acvatice crește odată cu creșterea valorii pH-ului apei, fenomen explicat prin echilibrul chimic dintre formele ionizată (NH_4^+) și neionizată (NH_3) ale azotului amoniacal. La valori mai ridicate ale pH-ului, echilibrul se deplasează în favoarea formei neionizate de amoniac (NH_3), care este mult mai toxică pentru organismele acvatice, datorită capacității sale de a difuza liber prin membranele celulare și de a perturba procesele metabolice intracelulare. Astfel, chiar și la concentrații totale moderate de azot amoniacal, un pH crescut poate amplifica considerabil efectele toxice asupra hidrobionților, în special asupra peștilor și organismelor sensibile, influențând negativ starea ecologică a ecosistemelor acvatice (Tab. 4.1.1).

Tabelul 4.1.1. Variația amoniacului liber și al ionului de amoniu în funcție de valoarea pH-ului (Sursa: Diudea M., 1986. p.43)

Valoare pH	6	7	8	9	10	11
NH_4^+ (%)	100	99	96	75	22	4
NH_3^+ (%)	0	1	4	25	78	96

Astfel, în funcție de valoarea pH-ului și de temperatura mediului acvatic, azotul amoniacal se poate găsi sub două forme principale: forma ionizată, reprezentată de ionul de amoniu (NH_4^+), caracterizată printr-o toxicitate redusă, și forma neionizată, cunoscută sub denumirea de amoniac liber (NH_3), cu o toxicitate semnificativ crescută. Echilibrul dintre aceste două forme este puternic influențat de condițiile fizico-chimice ale apei, în special de creșterea pH-ului și a temperaturii, care favorizează formarea amoniacului liber. În această formă neionizată, amoniul acționează ca un factor ecologic agresiv, exercitând efecte toxice directe asupra organismelor acvatice și devenind un factor limitativ major pentru dezvoltarea și stabilitatea biocenozelor acvatice [70].

Un conținut crescut al ionilor de amoniu în apă poate fi utilizat ca un indicator sensibil al degradării calității mediului acvatic, reflectând procesele de poluare și deteriorare a stării sanitare a ecosistemului. Valorile ridicate ale azotului amoniacal semnalează, de regulă, prezența unor surse antropice de contaminare, în special infiltrarea apelor menajere și a celor provenite din activități zootehnice, bogate în materie organică ușor degradabilă. În acest context, concentrațiile sporite de ioni amoniu constituie nu doar un indicator al poluării recente, ci și un parametru important pentru evaluarea proceselor de autoepurare și a stării ecologice generale a apelor de suprafață.

În mod natural, creșterea conținutului de ioni de amoniu în apele de suprafață se observă preponderent în perioada toamnă–iarnă, fenomen determinat de intensificarea proceselor de descompunere a resturilor biologice vegetale și animale acumulate în timpul sezonului cald. În această perioadă, activitatea metabolică a organismelor autotrofe este redusă, iar procesele de mineralizare domină ciclul azotului, favorizând acumularea formelor amoniacale. În schimb, în lunile de primăvară și vară, concentrația ionilor de amoniu tinde să scadă ca urmare a intensificării proceselor de fotosinteză și a activității biologice a fitoplanctonului și a plantelor acvatice, care asimilează activ azotul amoniacal pentru sinteza compușilor proteici. Aceste variații sezoniere reflectă echilibrul dinamic dintre procesele de descompunere și cele de asimilare în cadrul ciclului biogeochimic al azotului din ecosistemele acvatice.

Dinamica multianuală. Evoluția multianuală a conținutului ionilor de amoniu în apele fluviului Nistru în perioada 2016-20124 reflectă o dinamică semnificativă, marcată atât de variații sezoniere, cât și de influențe antopice și hidrologice (Fig. 4.1.1). Valorile înregistrate au variat între un minim de 0,136 mgN/l în anul 2023 și un maxim de 0,498 mgN/l în anul 2018, cu o valoare medie de aproximativ 0,274 mgN/l pentru întreaga perioadă analizată. Această dinamică sugerează o tendință generală de scădere a concentrației ionilor de amoniu în ultimii ani. Se remarcă valoarea ridicată în anul 2018, ceea ce poate indica o posibilă sursă de poluare

punctuală sau de condiții meteorologice nefavorabile (scăderea debitului, poluare accidentală, temperaturi ridicate, precipitații scăzute etc.) sau cu posibile descărcări de ape uzate insuficient tratate. Conform literaturii de specialitate, nivelurile crescute ale ionilor de amoniu în apele de suprafață sunt frecvent asociate cu activitățile agricole, deversările urbane și scăderea debitelor în perioadele secetoase, care reduc capacitatea naturală de diluție și autoepurare a corpurilor de apă [98]. În următorii ani se observă o tendință generală de scădere a concentrației ionilor de amoniu, cu fluctuații minore, valorile sunt constant mai mici decât media în anii 2020, 2022, 2024, ceea ce indică o posibilă ameliorare a calității apei în ultimii ani fie datorită fie reducerii presiunilor antropice, fie îmbunătățirii proceselor de epurare a apelor reziduale. Potrivit mai multor studii științifice privind calitatea apelor de suprafață, concentrațiile de amoniu în corpurile de apă sunt strâns legate de activitățile agricole, descărcările de ape uzate netratate și scăderea debitelor în perioadele secetoase.

În concluzie, analiza rezultatelor sugerează o îmbunătățire treptată a calității apei fluviului Nistru în ultimii ani, după conținutul ionilor de amoniu.

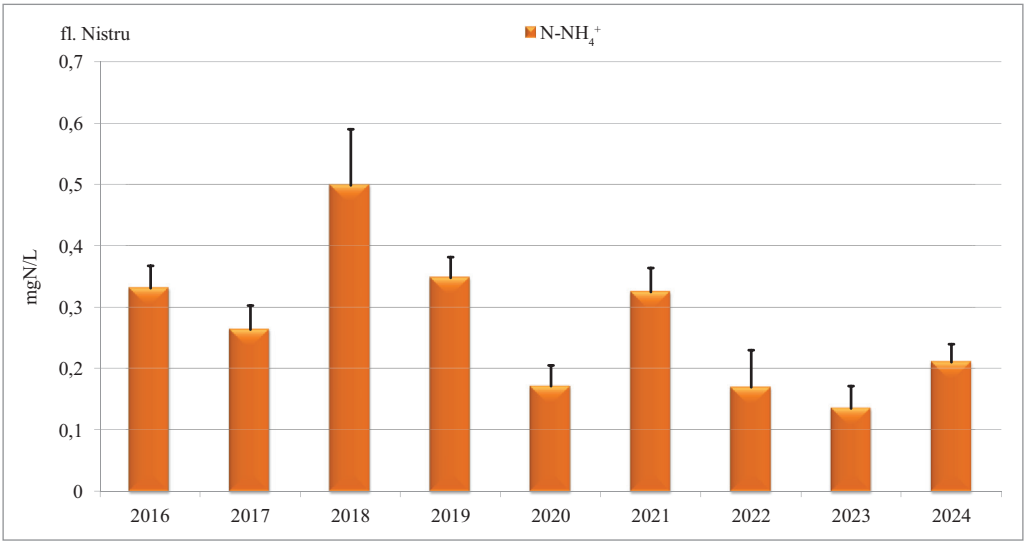


Fig. 4.1.1. Dinamica multianuală a ionilor de amoniu ($N\text{-}NH_4^+$) în fl.Nistru, valori medii anuale, cu eroare standard

În râul Prut, perioada 2016-2019 este marcată de valori ridicate ale conținutului ionilor de amoniu, cu un vârf în 2018 (0,394 mgN/l) (Fig. 4.1.2). Această perioadă poate indica o presiune semnificativă asupra mediului acvatic, cel mai probabil din surse antropice, posibil cauzată de: evacuări de ape uzate netratate sau insuficient tratate, aport agricol cu fertilizanți, activitate industrială sau urbană. Începând cu 2020, se remarcă o scădere semnificativă a

valorilor, de la 0,354 mgN/l (2019) la 0,109 mgN/l (2020), o scădere cu aproximativ 70%. Perioada 2020-2023 se caracterizează cu scădere constantă și accentuată a conținutului ionilor de amoniu, atingând valoarea minimă de 0,043 mgN/l în anul 2023, sugerând îmbunătățiri ai calității apei conform acestui indicator, posibil ca rezultat al micșorării acțiunii factorului antropic sau a condițiilor hidrologice favorabile. De remarcat este și faptul că după atingerea valorii minime în 2023, în 2024 s-a remarcat o creștere ușoară până la 0,202 mgN/l, ceea ce poate indica o revenire a factorilor de poluare sau o variabilitate naturală a concentrației ionilor de amoniu pe cursul râului.

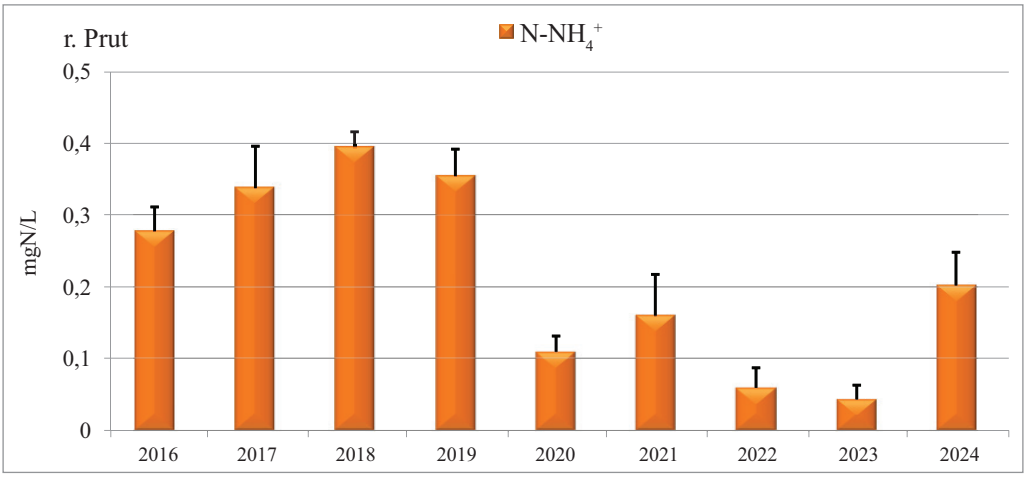


Fig. 4.1.2. Dinamica multianuală a ionilor de amoniu ($N\text{-}NH_4^+$) în r. Prut, valori medii anuale, cu eroare standard

Analiza clasificării calității apei în funcție de concentrația ionilor de amoniu în râul Prut, în perioada 2016-2024, evidențiază o alternanță între clasa I și clasa II de calitate, media multianuală fiind de 0,22 mgN/L, plasând râul într-o categorie de calitate bună, conform sistemului național de evaluare a apelor de suprafață privind calitatea apei.

În ansamblu, dinamica multianuală a ionilor de amoniu în râul Prut reflectă atât impactul activităților antropice, cât și influențele naturale, evidențiind necesitatea monitorizării continue și a aplicării unor politici durabile de protecție a apelor transfrontaliere.

Dinamica spațială pentru concentrațiile multianuale ale ionilor de amoniu în fluviul Nistru în perioada 2016-2024 indică o distribuție inegală de-a lungul fluviului, cu minim de 0,14 mgN/l (stația Erjova) și un maxim de 0,7 mgN/l (Varnița) (Fig. 4.1.3). Pe tronsonul Naslavcea – Soroca, se înregistrează o creștere progresivă de $N\text{-}NH_4^+$ pe direcția amonte aval. Între stațiile Naslavcea și Vălcineț se înregistrează o creștere absolută a concentrației ionilor de amoniu de 0,018 mgN/l. Procentual, această diferență reprezintă o

majorare de 10% față de valoarea inițială de la Naslavcea. Între stațiile Vălcineț și Soroca se constată o creștere substanțială a concentrațiilor ionilor de amoniu, cu o diferență absolută de 0,159 mgN/l. Din punct de vedere procentual, această creștere reprezintă aproximativ 80,3% față de valoarea înregistrată la Vălcineț, ceea ce indică un aport semnificativ de azot de amoniu în acest tronson al fluviului, determinat de influențe antropice locale intense. Valoarea concentrației ionilor de amoniu din stația Soroca înregistrează o creștere semnificativă față de Naslavcea, cu o diferență absolută de 0,177 mgN/l. Este o valoare aproape dublă ce corespunde unei creșteri procentuale de aproximativ 98,3%. Din punct de vedere științific, o astfel de dublare evidențiază influențe antropice majore în zona analizată, provenite din surse punctiforme, precum apele reziduale menajere municipale și industriale, dar și din surse difuze, cum ar fi scurgerile de suprafață provenite din activități agricole. Acest salt semnificativ relevă o presiune ecologică crescută asupra fluviului ce pot contribui la procese de eutrofizare și la dezechilibre ecologice cu înrăutățirea calității apei.

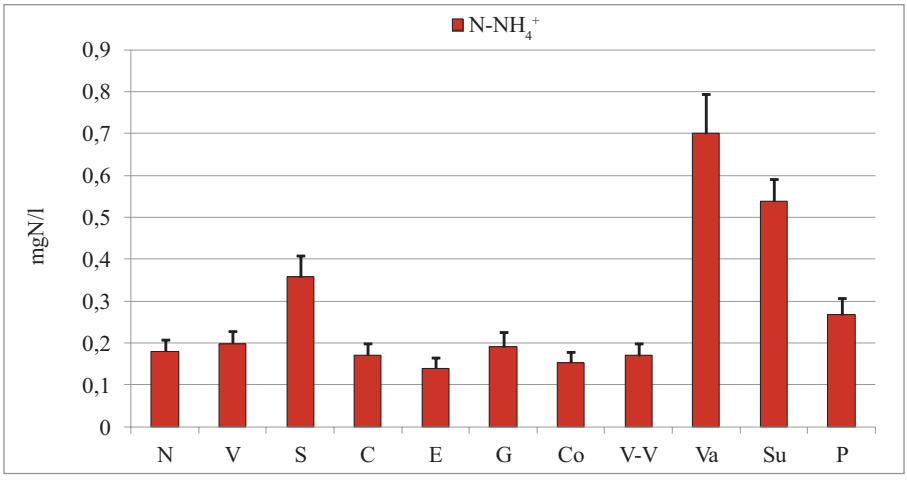


Fig. 4.1.3. Dinamica spaţială a conţinutului ionilor de amoniu (N-NH_4^+) în fl. Nistru (N-Naslavcea, V-Vălcineț, S-Soroca, C-Camenca, E-Erjovo, G-Goieni, Co-Cocieri,VV-Vadul lui Vodă, Va-Varniţa, Su-Sucleia, P-Palanca), valori medii anuale cu eroare standard, 2016-2024

De la Soroca spre Camenca se constată o scădere semnificativă a concentrației ionilor de amoniu cu 0,186 mgN/l, echivalent unei reduceri procentuale de peste 52%. Această diminuare evidențiază o ameliorare a calității apei, reflectând un grad mai redus de poluare. Astfel, la Camenca apa fluviului Nistru s-a caracterizat printr-o stare mai puțin afectată din punct de vedere trofic comparativ cu stația Soroca, fapt ce poate fi asociat cu presiuni antropice mai scăzute și cu o capacitate de autoepurare mai eficientă în această zonă.

În lacul de acumulare Dubăsari, de la Camenca până la Cocieri, s-au evidențiat variații spațiale moderate ale concentrațiilor ionilor de amoniu, influențată de factori locali naturali și antropici, cu alternanțe între creșteri (de peste 35% la Goieni față de Erjova) și scăderi (de peste 18% la Erjova față de Camenca și Cocieri față de Goieni). Cea mai mare valoare a fost înregistrată la Goieni (0,19 mgN/l), iar cea mai scăzută la Erjova (0,14 mgNțl), ceea ce sugerează influențe antropice punctuale sau variații în capacitatea de autoepurare pe anumite sectoare. Diferențele procentuale indică o stabilitate relativă a regimului trofic în acest sector, cu abateri locale. Aceeași dinamică, ca și în lacul de acumulare Dubăsari, se menține și la stația Vadul-lui-Vodă. Analiza spațială a concentrației ionilor de amoniu în sectorul inferior al fl. Nistru, între stațiile Vadul-lui-Vodă, Varnița, Sucleia, și Palanca evidențiază o dinamică semnificativă a valorilor, reflectând influența direct a presiunilor antropice asupra calității apei. Cel mai sever impact se observă la Varnița, unde concentrația crește de peste 4 ori față de stația din amonte, Vadul-lui-Vodă, pe când în aval, valorile scad treptat atingând minim la Palanca. Stația de monitorizare, Varnița, este puternic influențată de aportul afluentului de dreapta – râul Bâc, recunoscut pentru nivelurile ridicate de compuși ai azotului, în special ioni de amoniu [24]. Afluentul contribuie semnificativ la încărcarea trofică a fluviului Nistru în acest sector, explicând concentrația ridicată la Varnița de 0,7 mgN/l, cu mult superioară valorii înregistrate la Vadul-lui-Vodă, de 0,17 mgN/l. Diferența absolută este de 0,53 mgN/l, ceea ce corespunde unei creșteri procenuale de 311,8 %. Prezența ionilor de amoniu în concentrații crescute reflectă un impact antropic marcant, generat de evacuările de ape uzate urbane și industriale neepurate sau insuficient epurate din bazinul hidrografic al râului Bâc. Acest fenomen influențează negativ calitatea apei în aval, accentuând riscul de eutrofizare și degradare ecologică a apei fluviului. Între stațiile Varnița și Sucleia s-a constatat o scădere a concentrației ionilor de amoniu cu 0,161 mgN/l, ceea ce corespunde unei reduceri procentuale de 23%. Această diminuare poate fi atribuită proceselor naturale de diluție, asimilare biologică și transformări biochimice (nitrificare), care au loc în acest tronson de fluviu, evidențiind o ameliorare a calității apei fluviului Nistru după aportul intens de poluanți înregistrat la Varnița. Între stațiile Sucleia și Palanca se înregistrează în continuare o scădere semnificativă a concentrației ionilor de amoniu, cu 0,272 mgN/l, echivalentă cu o reducere procentuală de 50,5%. Iar față de Varnița constituie o scădere cu 0,43 mgN/l, ceea ce reprezintă o reducere de aproximativ 61,9%, evidențiind o ameliorare semnificativă a calității apei în aval. Această diminuare accentuată poate fi explicată prin procese naturale de autoepurare a fluviului, în special nitrificarea bacteriană, diluția și eventualele procese de sedimentare sau absorbție a ionilor de amoniu de către hidrobionți. La fel,

și lipsa unor surse poluante majore în acest tronson de fluviu și condițiile hidrologice favorabil pot contribui suplimentar la această ameliorare, sugerând o recuperare parțială a calității apei.

În râul Prut, analiza multianuală a concentrației ionilor de amoniu ($N\text{-}NH_4^+$) pentru perioada 2016-2024, de la Braniștepână la Giurgiulești a evidențiat o dinamică ușor oscilantă, dar cu tendință generală de creștere moderată pe cursul inferior (Fig. 4.1.4). Această creștere de aproape 25% indică o acumulare progresivă cu ioni de amoniu pe cursul râului, probabil cauzată de activități antropice situate în sectorul inferior (deversări, agricultură, ape uzate insuficient epurate).

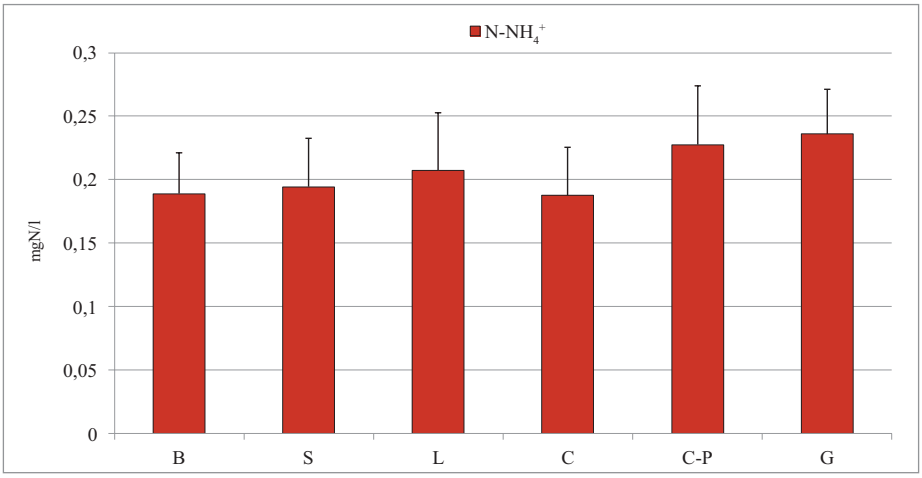


Fig. 4.1.4. Dinamica spaţială a conţinutului ionilor de amoniu ($N\text{-}NH_4^+$) în r. Prut (B-Branişte, S-Sculeni, L-Leuşeni, C-Cahul, C-P-Câşliţa-Prut, G-Giurgiuleşti), valori medii anuale cu eroare standard, 2016-2024, mgN/l.

Pe tronsonul Branișteste – Sculeni a fost înregistrată o creștere ușoară a conținutului ionilor de amoniu care procentual reprezintă aproximativ de 2,65% față de Branișteste. Această variație redusă sugerează o stabilitate relativă a regimului trofic între cele două stații, fără influențe majore antropice sau naturale care să modifice semnificativ conținutul de ioni de amoniu. Totuși, creșterea chiar minoră contribuie la acumularea lentă a ionilor de amoniu. De la Sculeni la Leușeni, conținutul lor a crescut de la 0,194 mgN/l la 0,208 mgN/l, ce corespunde unei creșteri procentuale de aproximativ 7,22%. Se precizează că, în amonte de Leușeni, de pe teritoriul României, afluentul de dreapta – râul Jijia se varsă în râul Prut, contribuind astfel la modificarea concentrației ionilor de amoniu în aval. Deși valoarea nu indică o poluare severă, creșterea este semnificativă din punct de vedere ecologic, semnalând o presiune antropică ascendentă asupra calității apei în acest sector. Între stațiile Leușeni și Cahul, concentrația ionilor de

amoniu a scăzut de la 0,208 mgN/l la 0,188 mgN/l, înregistrând o diferență absolută (Δ) de -0,02 mgN/l, ce corespunde unei scăderi procentuale de aproximativ 9,62%.

Dacă analizăm în ansamblu dinamica spațială a concentrației ionilor de amoniu în sectorul inferior al râului Prut de la Cahul spre Giurgiulești, atunci se observă evident tendința ascedentă a lor în aval, ceea ce indică influența semnificativă a factorilor antropici asupra calității apei râului Prut. Astfel, de la Cahul la Câșlița-Prut s-a observat o creștere de 0,039 mgN/l, echivalentă cu o creștere procentuală de 20,74%. Această creștere indică o posibilă influență antropică sau naturală asupra calității apei. În continuare, între Câșlița-Prut și Giurgiulești, creșterea este mai redusă, de 0,009 mgN/l (+3,96%) dar oricum modestă ce confirmă menținerea unei tendințe ușor ascendente în aval. Acest lucru sugerează o influență cumulativă a factorilor naturali și antropici de-a lungul cursului inferior al râului Prut, mai ales în zonele cu confluență cu afluenți poluați, în apropierea așezărilor urbane (or. Cahul) și a portului naval Giurgiulești.

Dinamica sezonieră a ionilor de amoniu ($N\text{-}NH_4^+$) în ecosistemele acvatice investigate este complexă şi diversă în aspect multianual sezonier, fiind influențată de factorii fizico-geografici, climatici și biologici (Tab. 4.1.2).

Conform modelelor hidrochimice, distribuția sezonieră a ionilor de amoniu în apele dulci urmează un tipar caracteristic: concentrațiile minime se înregistrează primăvara (datorită procesului de absorbție și asimilare de către plantele acvatice și alge) iar maximelele apar toamna (în rezultatul descompunerii materiei organice și reducerii activității biologice). Unele studii arată că, în perioada de primăvară, 70% din azotul din apă poate fi asimilat de către plancton [204], având un impact asupra calității apei prin reducerea riscului de toxicitate, îndeosebi pentru pești. Aceste tendințe sunt susținute de studii realizate în diverse ecosisteme acvatice, inclusiv în râuri din zona temperată și lacuri stratificate. Dinamica ionilor de amoniu în fluviul Nistru și râul Prut este determinată de o interacțiune complexă dintre procesele naturale și factorii antropici. Fiecare an în parte este specific prin condiţiile climaterice, hidrologice precum şi prin amploarea acţiunii factorului antropic. Se prezintă o analiză comparativă a modificărilor de conținut a ionilor de amoniu față de anul precedent, atât ca diferență absolută (Δ, în mgN/l), cât și ca procentaj (%) (Tab. 4.1.2):

Analiza datelor din perioada 2016-2024 relevă că doar anii 2016, 2017 și 2020 corespund acestei legități, cu concentrații minime primăvara (sub 1 mgN/l) și concentrații maxime toamna (până la 0,37 mgN/l). Cauzele probabile pot include consumul intens de către fitoplancton, care utilizează compușii azotului în procesele de fotosinteză și creștere, precum și diluarea concentrației din apă ca urmare a unui aport crescut de precipitații, în special în timpul primăverilor ploioase (Tab. 2.3.1.) (Fig. 4.1.5, Fig. 4.1.6).

Tabelul. 4.1.2. Evoluția conținutului ionilor de amoniu ($N\text{-}NH_4^+$) în fluviul Nistru. Analiză comparativă și calcule procentuale (2017 – 2024)

An	Δ Primăvară, mgN/l	%Primăvară	Δ Vară, mgN/l	% Vară	Δ Toamnă, mgN/l	%Toamnă
2017	−0,130	−43,33%	−0,136	−43,18%	−0,132	−35,68%
2018	+0,290	+170,59%	+0,586	+327,37%	+0,032	+13,45%
2019	−0,096	−20,87%	−0,457	−59,74%	+0,070	+25,93%
2020	−0,301	−82,69%	−0,209	−67,86%	−0,120	−35,29%
2021	+0,261	+414,29%	+0,337	+340,40%	−0,050	−22,73%
2022	−0,055	−16,98%	−0,333	−76,38%	−0,030	−17,65%
2023	−0,181	−67,29%	+0,034	+33,01%	−0,070	−50,00%
2024	+0,087	+98,86%	+0,142	+103,65%	+0,090	+128,57%

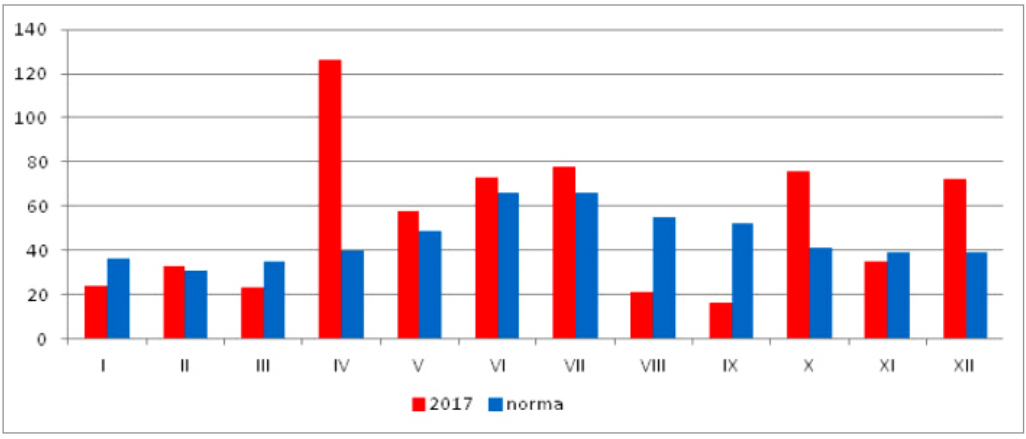


Fig. 4.1.5. Cantitatea lunară de precipitaţii, SM Chişinău, 2017 [350]

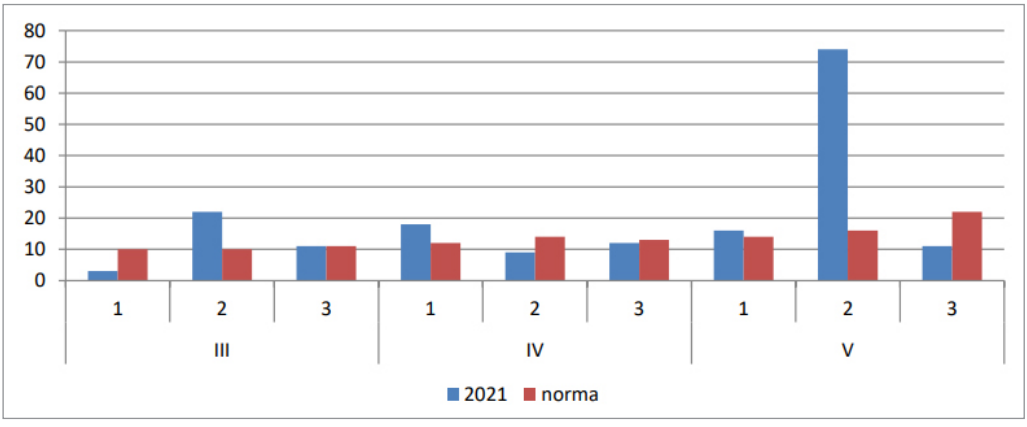


Figura 4.1.6. Cantitatea precipitaţiilor pe decade, SM Chișinău [342]

În ceilalți ani, acest model nu s-a menținut, observăm fluctuații semnificative, ce reflectă interacțiunea complexă dintre factorii climatici, hidrologici în bazinul hidrografic al fluviului Nistru. Anii 2018, 2019, 2021, 2022, 2024 sunt ani cu concentrații crescute (peste 0,2 mgN/l). Cauzele probabile ale creșterii concentrației pot fi asociate cu deversările provenite din activități agricole, care aduc în apă îngrășăminte și alți compuși ai azotului. De asemenea, seceta din perioada de primăvară, caracterizată prin debite scăzute ale fluviului, favorizează concentrarea poluanților în lipsa diluării naturale. În plus, temperaturile scăzute pot reduce activitatea biologică și procesul de asimilare a azotului de către organismele acvatice, contribuind astfel la acumularea acestuia în apă.

În general, analiza valorilor concentrației ionilor de amoniu în fluviul Nistru în perioada 2016-2024, în cele trei sezoane principale (primăvara, vara și toamna), evidențiază o variabilitatea semnificativă sezonieră și interanuală, cu tendințe de scădere generală a valorilor medii după anul 2018, mai pronunțată în sezonul de toamnă. Valorile cele mai mari au fost înregistrate în vara anului 2018 (0,765 mgN/l), iar cele mai mici în primăvara anului 2020 (0,063 mgN/l). Se remarcă, în general, o tendință de acumulare maximă a ionilor de amoniu în sezonul de vară, urmată de valori moderate în primăvară, în timp ce concentrațiile scăzute sunt caracterisitice toamnei, cu anumite variații de la un an la altul. Media multianuală (2016-2024) pe sezoane a alcătuit: primăvara – 0,246 mgN/l, vara – 0,291 mgN/l, toamna – 0,220 mgN/l. Presupunem că valorile maxime înregistrate în sezonul de vară au fost determinate de debitul critic al apei din anii respectivi care nu a permis diluarea apelor reziduale deversate în Nistru. Totodată conţinutul sporit al ionilor de amoniu în perioada de vară poate fi determinat de procesele de eutrofizare în perioada etiajului de vară. Iar valorile maxime din sezonul de primăvară a anilor 2019 și 2022 pot fi explicate numai prin pătrunderea ionilor de amoniu în timpul viiturilor de primăvară cu apele de pe terenurile agricole și teritoriile urbanizate, cât și prin revărsarea apelor reziduale neepurate.

Variabilitatea concentrațiilor ionilor de amoniu în perioada de vară în fl. Nistru reflectă sensibilitatea ecosistemului la modificările de mediu și la impactul activităților umane (Fig. 4.1.7).

Atât în anii 2016, 2017 cât și în 2020, evoluția valorilor indică o acumulare progresivă a ionilor de amoniu pe parcursul anului, cu creșteri treptate de la primăvară spre toamnă.

În anul 2018, concentrația ionilor de amoniu a cunoscut variații semnificative de la un sezon la altul. Perioada de primăvară a fost caracterizat printr-o concentrație relativ ridicată, alcătuind valoarea maximă din perioada vernal cercetată (0,46 mgN/l), indicând o posibilă creștere a aportului de nutrienți din surse agricole sau deversări necontrolate, oferind apei clasa a III-ea de calitate. Tot în acest an, în perioada de vară a fost atins maximumul

multianual de 0,675 mgN/l. Această dinamică evidențiază un dezichilibru sezonier pronunțat și sugerează factori externi sau biologici care au influențat transformările ionilor de amoniu în toamna acestui an.

O caracteristică comună anilor 2021, 2023 și 2024 este prezența unei scăderi semnificative a concentrației ionilor de amoniu în sezonul de toamnă, comparativ cu valorile din timpul verii. În toate cele trei cazuri, dinamica sezonieră urmează același tipar: creștere în sezonul cald (primăvară-vară), urmată de o diminuare evidentă toamna. Această tendință poate fi asociată cu scăderea temperaturii, reducerea activității biologice, indicând un model hidrochimic relativ stabil în structura sezonieră a regimului ionilor de amoniu din fluviul Nistru în această perioadă.

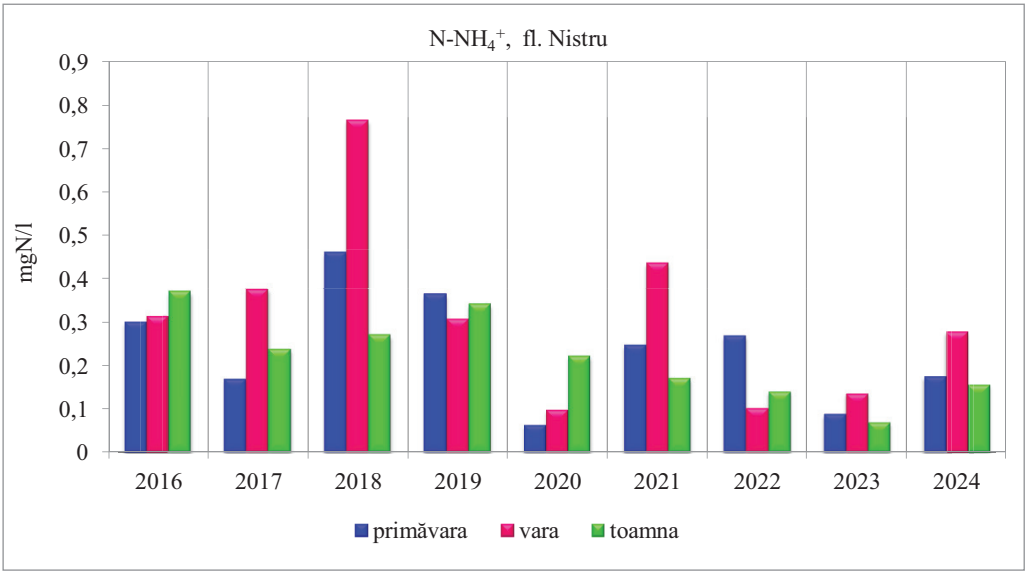


Fig. 4.1.7 Variaţiile sezoniere ale conținutului ionilor de amoniu (N-NH_4^+) în fl. Nistru, mgN/l

Pe ansamblu, dinamica sezonieră multianuală a ionilor de amoniu (N-NH_4^+) în râul Prut reflectă o tendință de descreștere a concentrațiilor între anii 2016 și 2023, urmată de o creștere ușoară în anul 2024 în toate perioadele sezoniere. Vârfurile de concetrație au fost înregistrate în anii 2017-2019, în special vara și toamna, în timp ce valorile minime au fost atinse în anii 2022-2023, în toate cele trei sezoane.

Dinamica multianuală a concentrației ionilor de amoniu (N-NH_4^+) în sezonul de primăvară din râul Prut a fost una marcată de variații semnificative, care reflectă un sistem hidrochimic sensibil la schimbările de ordin natural și antropogen. În perioada analizată, se remarcă existența unor ani cu încărcare ridicată (precum 2018 și 2019, când valorile au atins maxime de peste 0,39 mgN/l), ceea ce indică posibile surse majore de poluare cu azot de amo-

niu, în special în contextul activităților agricole intense sau al deversărilor insuficient de ape uzate (Fig. 4.1.8).

Scăderile accentuate, cum ar fi cea din anul 2020, dar mai ales valoarea extrem de scăzută din anul 2023 (0,002 mgN/l), pot fi atribuite unor condiții hidrologice favorabile diluției (precipitații abundente). Aceste oscilații sugerează o instabilitate a regimului trofic și a echilibrului azotului în ecosistemul acvatic care pot fi corelate cu procese sezoniere biogeochimice, dinamica hidrologică a râului și gradul de presiune antropică în bazinul hidrografic.

Tendința de revenire observată în anul 2024, când concentrația a urcat la 0,23 mgn/l, poate indica fie o reluare a surselor de poluare punctuale și difuză, fie o reducere a efectului de diluție comparativ cu anul precedent. Din punct de vedere ecologic, astfel de variații sezoniere și interanuale pot afecta sensibil echilibrul ecologic al râului, influențînd procesele de nitrificare, biomasa microbiană și calitatea apei, în general.

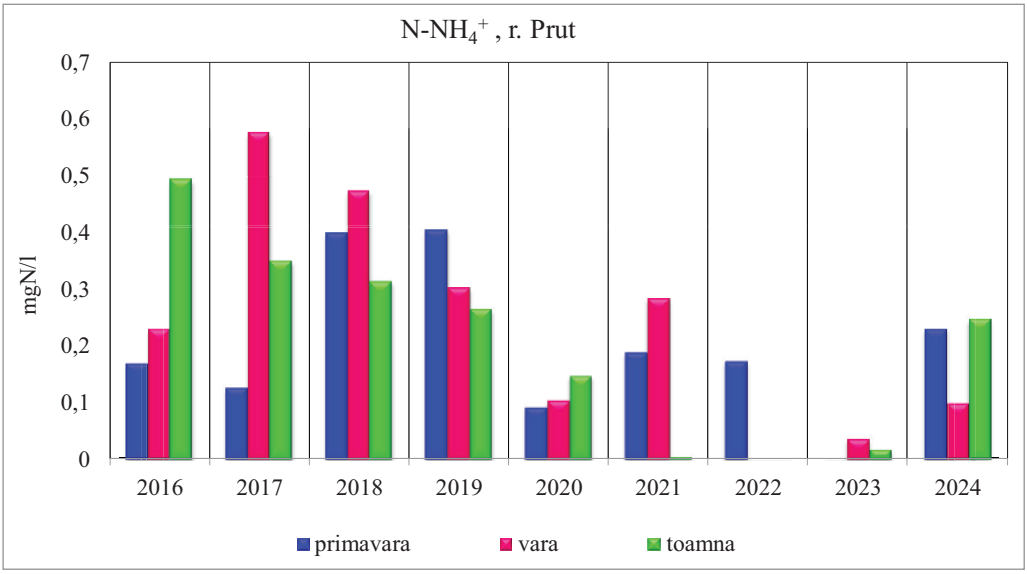


Fig. 4.1.8. Variațiile sezoniere ale conținutului ionilor de amoniu ($N\text{-}NH_4^+$) în r. Prut, mgN/l

Dinamica multianuală sezonieră de vară a ionilor de amoniu în râul Prut, în perioada anilor 2016-2024, evidențiază o evoluție complexă, caracterizată prin alternanțe de perioade cu concentrații ridicate și scăzute, reflectând influența cumulativă a factorilor climatici, hidrologici și antropici asupra calității apei în sezonul cald. În primii trei ani analizați (2016-2018), valorile înregistrate au fost ridicate, atingând un maxim în anul 2017 (0,580 mgN/l), urmat de o ușoară scădere în anul 2018 (0,472 mgN/l). Această perioadă este caracterizată printr-un exces de conținut de ioni de amoniu în apă, cel mai probabil cauzat de intensificarea proceselor de mineralizare a substanțelor

organice în condiții de temperaturi ridicate, stagnare a apei și aport crescut de nutrienți din surse punctiforme (ape reziduale menajere, industrial) sau difuze (infiltrații din agricultură).

Începînd cu anul 2019, valorile au înregistrat o scădere constantă, de la 0,301 mgN/l în anul 2019 la 0,104 mgN/l în anul 2020, sugerând o posibilă ameliorare temporară a calității apei.

Punctul minim absolut în sezonul de vară a fost înregistrat în anul 2022, când valoarea concetrației ionilor de amoniu a ajuns la doar 0,002 mgN/l. În ultimii 15 ani, așa valoare minimă a fost înregistrată și în anul 2009. Această valoare extrem de scăzută este atipică și ar putea fi explicată printr-o combinație de factori favorabili: o reducere semnificativă a surselor de poluare, dar și procese biologice eficiente în transformarea și consumul ionilor de amoniu de către fitoplancton și bacterii nitrificatoare. Totuși, această valoare extrem de scăzută nu se menține, iar în anii 2023 și 2024 s-a constatat o tendință ușoară de creștere (0,036 și respectiv 0,099 mgN/l). Deși aceste valori rămân relativ scăzute în comparație cu intervalul anilor 2016-2018, ele indică totuși o reactivare a surselor de azot de amoniu, ceea ce poate fi legat de intensificarea activităților agricole, de un sezon secetos cu evaporare ridicată și niveluri mai scăzute ale apei, sau o reducere a capacității de autoepurare naturală a râului.

Dinamica multianuală sezonieră de toamnă a concentrațiilor de ioni de amoniu în râul Prut, în perioada anilor 2016-2024, reflectă o evoluție complexă, marcată de variații semnificative care exprimă modificări în regimul hidrochimic al râului și în intensitatea presiunilor antropice și naturale asupra ecosistemului acvatic. În primii patru ani analizați (2016-2019), se observă valori relative ridicate, care încep de la un maxim de 0,491 mgN/l în anul 2016 și scad treptat până la 0,265 mgN/l în anul 2019. Acest interval poate fi considerat o perioadă de menținere a unui nivel trofic ridicat, reflectând o posibilă influență cumulativă a factorilor antropici din bazinul hidrografic susținut de un regim pluviometric redus în anumite perioade automnale. De asemenea, temperaturile mai ridicate din lunile de toamnă în acești ani au putut menține active procesele microbiene de descompunere a materiei organice, favorizând acumularea ionilor de amoniu în apă.

Începînd cu anul 2020, datele indică o schimbare majoră în tendința generală și anume, concentrația lor scade la 0,148 mgN/l, pentru ca în 2021 să se înregistreze o valoare extrem de redusă de 0,006 mgN/l. Această scădere abruptă de conținut, continuată în anul 2022 cu o valoare de doar 0,002 mgN/l poate semnala o perioadă de îmbunătățire a calității apei, generată fie de condiții hidrologice, hidrobiologice favorabile fie antropice reduse.

Totuși, în anul 2024 a fost marcată o revenire a conținutului ionilor de amoniu (0,247 mgN/l), depășind de peste 13 ori valoare înregistrată în anul 2023. Această valoare reprezintă o revenire la nivelurile înregistrate

anterior anului 2020 și constituie un semnal de alarmă privind o posibilă apariție a surselor de poluare în bazinul hidrografic al r. Prut. Această fluctuație amplă, de la valori ridicate la minime extreme și apoi din nou la valori semnificative, sugerează un dezechilibru ecologic instabil în sezonul de toamnă și vulnerabilitatea ecosistemului acvatic al râului Prut în fața variațiilor antropice și naturale.

În continuare sunt prezentate diferențele absolute și procentuale ale concentrațiilor, comparativ cu anul precedent, pentru fiecare perioadă sezonieră (Tab. 4.1.3).

Tabelul 4.1.3. Analiza comparativă și calculele procentuale față de anul precedent pentru ionii de amoniu ($N\text{-}NH_4^+$) în râul Prut, pe sezoane, în perioada 2016-2024

An	ΔPrimăvară, mgN/l	%,Primăvară	Δ Vară, mgN/l	%, Vară	ΔToamnă, mgN/l	%,Toamnă
2016	-0.0100	-5.56	-0.2127	-48.05	-0.2370	+93.31
2017	-0.044	-25.88	+0.350	+152.17	-0.143	-29.12
2018	+0.272	+215.87	-0.108	-18.62	-0.035	-10.06
2019	+0.006	+1.51	-0.171	-36.23	-0.048	-15.34
2020	-0.3116	-77.13%	-0.197	-65.45%	-0.117	-44.15%
2021	+0.0966	+104.55%	+0.179	+172.12%	-0.142	-95.95%
2022	-0.017	-8.99%	-0.281	-99.29%	-0.004	-66.67%
2023	-0.170	-98.84%	+0.034	+1700.00%	+0.016	+800.00%
2024	+0.228	+11400.0%	+0.063	+175.00%	+0.229	+1272.22%

În concluzie, evoluția conținutului ionilor de amoniu din râul Prut reflectă existența unui echilibru instabil.

Ionii nitrit ($N\text{-}NO_2^-$). Concentrația nitriților reprezintă un parametru cheie în evaluarea calității apei, intervenind în ciclul biogeochimic al azotului ca fază intermediară instabilă a proceselor de oxido-reducere [154]. În mod natural, ionii de nitrit provin din oxidarea bacteriană a amoniacului în condiții aerobe dar și din reducerea nitraților în condiții anaerobe, precum cele întâlnite în sediment sau în apele stagnante. Alte căi de pătrundere a nitriţilor în ecosistemele acvatice sunt precipitaţiile atmosferice, sau reducerea nitraţilor sub influenţa descărcărilor electrice [319, 335].

Din punct de vedere ecologic, nivelurile ridicate de nitriți indică perturbări ale echilibrului microbian, suprasolicitări cu materie organică sau prezența recentă a surselor punctiforme de poluare, precum descărcările insuficient epurate de ape uzate. Un conținut sporit de nitriți reflectă un proces

prelungit de mineralizare a substanței organice în condiții de oxidare lentă a nitriților în nitrați, constituind astfel un indice sanitar important al poluării ecosistemului acvatic. Concentrația sporită a nitriților din apă poate avea efecte toxice semnificative asupra peștilor, afectându-le activitatea, funcțiile fiziologice esențiale și crescând riscul la boli. Cercetările recente au arătat că nitriții pot inhiba funcționarea enzimelor antioxidante la organismele acvatice [96, 162], pot compromite funcțiile lor imunologice [55], reduc rezistența la boli [171] și pot împiedica creșterea și dezvoltarea peștilor [97]. Find în apă sub formă solubilă, nitriții, pot fi absorbiți activ prin branhii de către pești. Odată intrați în organism, aceștia sunt toxici la nivel de circuit sanguin, se combină ușor cu hemoglobina (proteina responsabilă de transportul oxigenului) formând methemoglobina, o formă activă incapabilă de a fixa și transporta oxigenul,, provocând culoarea brună a sângelui, ducând la hipoxia tisulară [154], urmată de creșterea permiabilității membranelor, autoliza țesuturilor și necroza care în final duc la asfixia peștilor chiar și în condiții de oxigenare adecvată a apei.

Unele studii [208, 289] indică că prezența ionilor de clor (Cl^-) și calciu (Ca^{2+}) în apă inhibă toxicitatea nitriților. Sub influența factorului antropic, prezența ionilor nitrit în ecosistemele acvatice poate indica o impurificare a apelor cu excreţii metabolice sau în mod direct indică spre pătrunderea apelor uzate parțial purificate.

Nitriţii cât şi nitraţii reprezintă indicatori sanitari, ce reflectă dinamica proceselor de autoepurare naturală a apei de o poluare organică. Concentraţia nitriţilor în apele de suprafaţă alcătuiesc sutimi (uneori miimi) de miligram la 1 litru.

Conţinutul nitriţilor este reglat de către procesele dinamice biochimice, nitrificarea și denitrificarea. Valorile minime ale conţinutului ionilor nitrit pot fi explicate prin viteza mare a proceselor de nitrificare care la rândul său este menţinut de conţinutul oxigenului din apă. La un ciclu normal natural de descompunere a compușilor organici, nitriții apar la sfîrșitul verii și în perioada de toamnă.

Dinamica multianuală, a ionilor de nitrit ($N\text{-}NO_2^-$) în fluviul Nistru (2016-2024) reflectă variații semnificative care pot fi explicate atât prin factori naturali (debit, temperatură, oxigen dizolvat), cât și prin influențe antropice (ape reziduale, agricultură, urbanizare). Fluctuațiile în concentrațiile ionilor de nitrit din această perioadă indică un sistem hidrologic sensibil la schimbările antropice și climatice. Valoarea ridicată din anul 2016 reflectă probabil o perioadă de suprasolicitare trofică (poluare organică, ape uzate insuficient tratate). Ulterior, valorile au scăzut progresiv, sugerând o îmbunătățire a calității apei și o eficiență crescută a proceselor microbiene de nitrificare. În anul 2023 a fost înregistrat cel mai scăzut nivel al ionilor de nitrit de 0,009 mgN/l, ceea ce poate reflecta o perioadă cu condiții favorabile

oxidării rapide a nitriților în nitrați. Cu toate acestea, creșterea bruscă din anul 2024 la 0,025 mgN/l (ce constituie o majorare de +177% față de anul anterior) este un semnal de alarmă ecologică, care poate indica un aport semnificativ de poluanți sau o slăbire a funcțiilor ecosistemului acvatic cu perturbări în lanțul de nitrificare (Fig. 4.1.9).

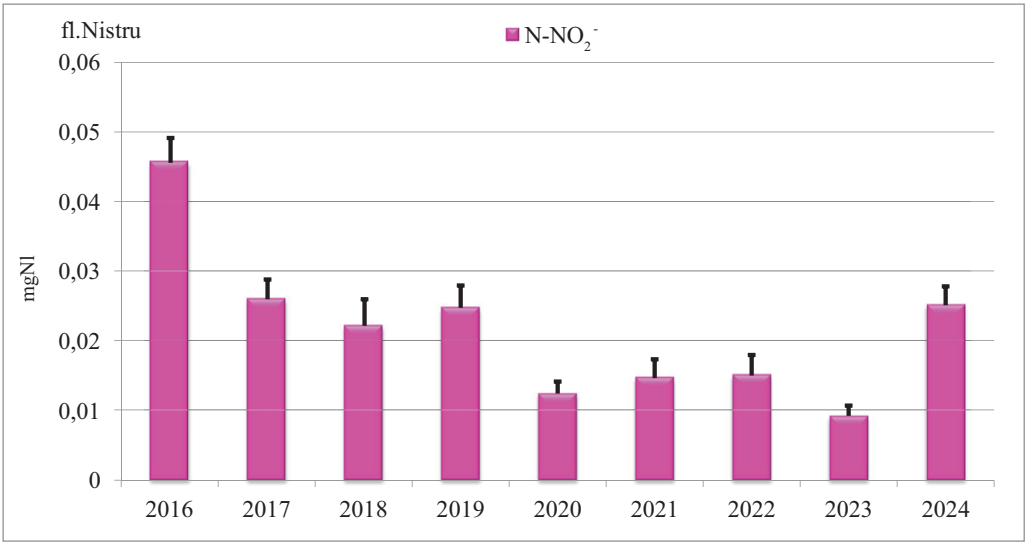


Fig. 4.1.9. Dinamica multianuală a conținutului ionilor nitrit ($N\text{-}NO_2^-$) în fl. Nistru, valori medii cu eroare standard

În perioada anilor 2016-2024, concetrațiile anuale ale ionilor de nitrit în râul Prut au suferit variații semnificative, valoare maximă de 0,043 mgN/l (2016) și minimă de 0,005 mgN/l (2022, 2023), reflectând modificări în regimul presiunilor antropice și în capacitatea de autoepurare a ecosistemului acvatic (Fig. 4.1.10). Dinamica multianuală indică o tendință clar descendentă a concentrației înre anii 2016 și 2023, cu o scădere de aproximativ 88,3% față de valoarea inițială din anul 2016. Scăderea constantă a concentrației de nitriți până în anul 2023 reflectă o ameliorare a calității apei și o posibilă reducere a presiunilor antropice, în special a aporturilor de ape uzate neepurate și a descompunerii incomplete a materiei organice. Pare să fie eficiente și procesele de nitrificare din această perioadă, indicând o activitate microbiologică stabilă și o oxigenare relativ adecvată a apelor râului Prut.

Totuși, în anul 2024 s-a constatat o creștere semnifictivă a concentrației la 0.029 mgN/l, ceea ce echivalează cu o creștere de 480% față de valoarea din anul anterior, indicând o modificare în funcționarea ecosistemului acvatic.

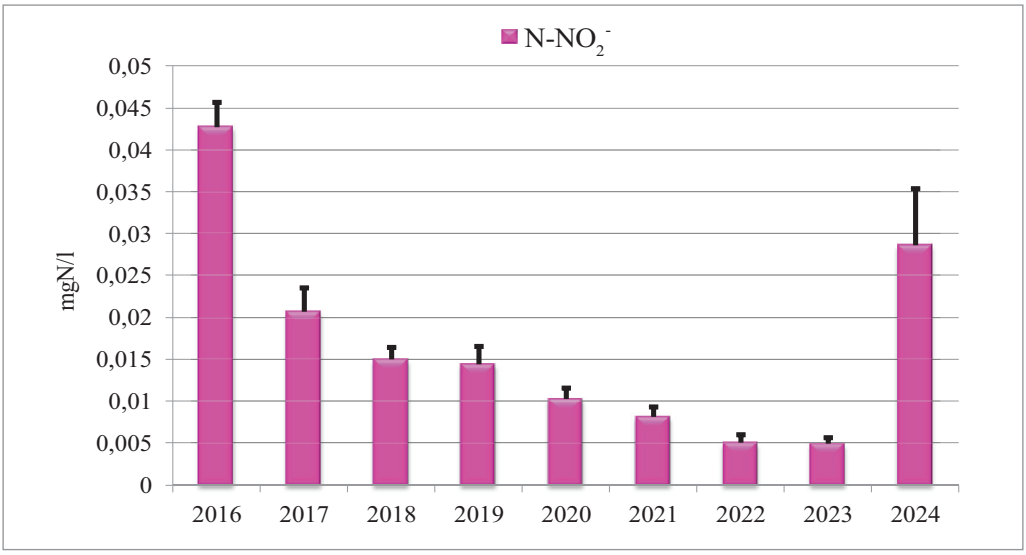


Fig. 4.1.10. Dinamica multianuală a conținutului ionilor nitrit ($N\text{-}NO_2^-$) în r. Prut, valori medii cu eroare standard

Dinamica spațială a ionilor nitrit (N-NO_2^-) arată că în limitele teritoriului Republicii Moldova, în fl. Nistru conţinutul ionilor nitrit este neuniformă, reflectă influențe locale semnificative și are o tendință de sporire pe cursul apei, de la Naslavcea la Palanca (Fig. 4.1.11). Minimul absolut a fost înregistrat la Naslavcea (0,012 mgN/l) iar valoarea maximă la Sucleia (0,044 mgN/L), ceea ce reprezintă o variație de 266,7% între aceste două puncte de colectare. Valoare constantă și scăzută a fost înregistrată și la Vălcineț (0,015 mgN/l), sector cu impact antropic redus. Această uniformitate indică un regim hidrochimic stabil, cu presiuni antropice scăzute, procese de autoepurare eficiente și mineralizare completă a substanței organice. Nivelul redus al nitriților sugerează conversia eficientă a acestora în nitrați prin acțiunea bacteriilor nitrificatoare. Aceleași observații sunt caracterisitice și pentru lacul de acumulare Dubăsari, de la Camenca la Cocieri. Însă, după primele două stații din amonte, la Soroca, se remarcă un salt brusc de +64,4% față de media pe fluviu, înregistrând un conținut de 0,036 mgN/l. Această valoare indică sursa locală de poluare punctuală cu materie organică.

Pe tronsonul de fluviu, Vadul-lui-Vodă – Varnița a fost înregistrat o ușoară creștere peste medie (+0,5%), reflectând o ușoară acumulare de poluanți, datorită zonelor urbane prin care traversează fluviul, cu presiuni moderate.

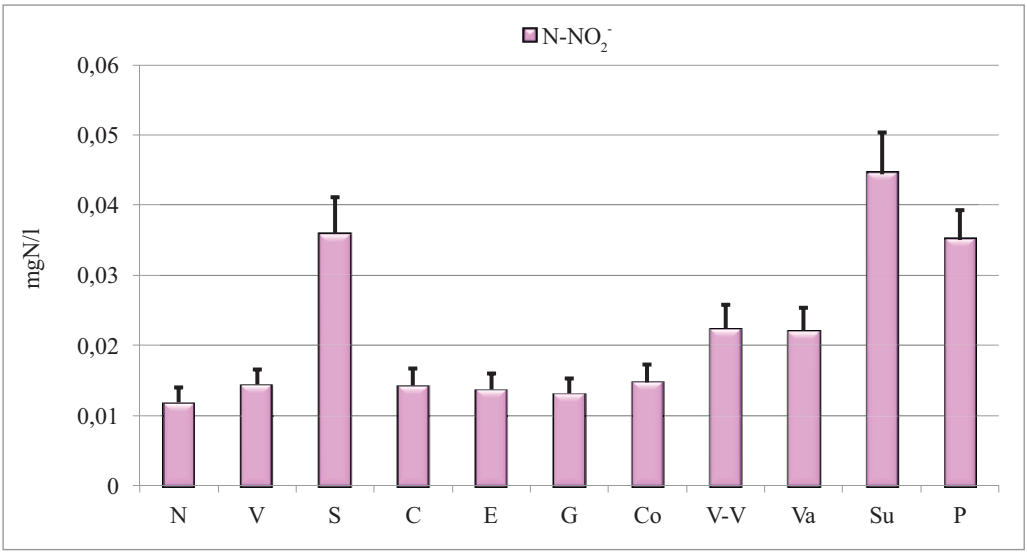


Fig. 4.1.11. Dinamica spaţială a conţinutului ionilor nitrit ($N\text{-}NO_2^-$) în fl. Nistru (N-Naslavcea, V-Vălcineţ, S-Soroca, C-Camenca, E-Erjovo, G-Goieni, Co-Cocieri,VV-Vadul lui Vodă, Va-Varniţa, Su-Sucleia, P-Palanca), valori medii anuale cu eroare standard, 2016-2024

Valoarea maximă a fost înregistrată la Sucleia (0,044 mgN/l), depășind media cu peste 100%. Această acumulare în aval evidențiază o zonă de stres ecologic ridicat, cu risc sanitar potențial și posibile dezechilibre în funcționarea ecosistemului acvatic, influențat direct de surse majore de poluare: efluenți urbani, ape reziduale insuficient tratate, scurgeri agricole, aportul afluenților, stagnarea apei ș.a. Creșterile semnificative ale concentrației în punctele Sucleia, Palanca pot indica o oxidare lentă a nitriților, posibil cauzată de deficit de oxigen, inhibarea activității metabolice a bacteriilor nitrificatoare sau încărcare mare cu materie organică.

Valorile conținutului nitriților în râul Prut indică o amplitudine spațială relativ redusă, dar semnificativă din punct de vedere ecologic (Fig. 4.1.12).

Concentrația minimă a fost înregistrată la Sculeni (0,013 mgN/l), ceea ce indică un sector cu un aport scăzut de poluanți organici și cu o activitate microbiană eficientă în transformarea amoniului în nitrat, reflectând un echilibru favorabil între procesele de nitrificare și denitrificare.

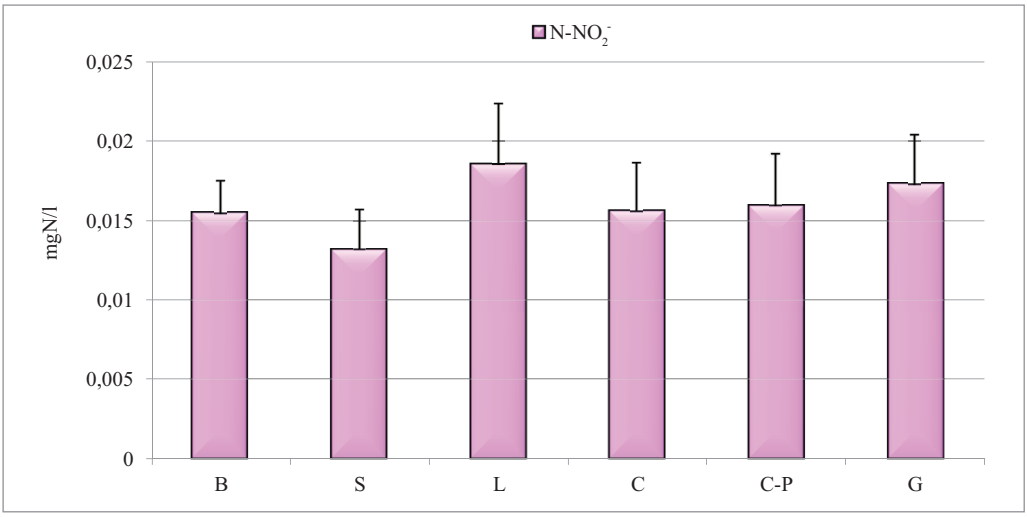


Fig. 4.1.12. Dinamica spaţială a conţinutului ionilor nitrit ($N\text{-}NO_2^-$) în râul Prut (B-Branişte, S-Sculeni, L-Leuşeni, C-Cahul, C-P-Câşliţa-Prut, G-Giurgiuleşti), valori medii anuale cu eroare standard, 2016-2024

Valoarea maximă a fost înregistrată la Leușeni (0,019 mgN/l), sugerând o zonă în care activitatea antropogenă este mai pronunțată, posibil asociată cu surse de poluare punctiforme (deversări insuficient epurate, evacuări din așezări umane), dar și cu scurgeri difuze provenite din terenuri agricole. Această valoare ridicată reflectă un dezechilibru între procesele de nitrificare și denitrificare, cu acumulare a nitriților în stratul de apă.

Concentrațiile apropiate de medie au fost observate în celelate secțiuni: 0,015 mgN/l la Branișteе, 0,016 mgN/l la Cahul și Câșlița-Prut, precum și 0,017 mgN/l la Giurgiulești. Aceste valori sugerează o tendință de acumulare treptată a nitriților pe direcția amonte-aval, în special în sectoarele inferioare ale râului.

Dinamica sezonieră pe parcursul perioadei 2016-2024, concentrația nitriților în fl. Nistru a prezentat variații semnificative, cu caracteristici distincte în funcție de perioada sezonieră (Fig. 4.1.13). Media concentrației nitriților a fost cea mai ridicată în sezonul de vară (0,029 mgN/l), urmată de primăvară (0,021mgN/l), iar toamna a avut în general valori mai scăzute (0,0168 mgN/l). Această distribuție sezonieră poate fi explicată prin intensificarea proceselor biologice și a poluării difuze în perioada caldă, precum și prin scăderea debitului apei.

Primăvara se caracterizează prin fluctuații mari ale nitriților. În anii 2016 și 2017, valorile s-au menținut la 0,04 mgN/l, dar în anul 2018 a avut loc o scădere bruscă de peste 70%. În anul 2019 concentrația a crescut din nou cu 181%, după care a urmat o scădere în 2020 și un minim absolut în

2023 (0,006 mgN/l). În anul 2024 a fost înregistrat o ușoară revenire, cu o creștere de peste 130% față de anul anterior. Aceste variații pot fi asociate cu contribuția apelor provenite din topirea zăpezilor, activitatea agricolă de primăvară și capacitatea de autoepurare a fluviului.

În timpul verii, dinamica nitriților a fost la fel de instabilă. Dacă în 2016 nivelul era de 0,052 mgN/l, în 2017 acesta a scăzut la 0,022 mgN/l, apoi a crescut dublu în 2018, urmată de o scădere progresivă până în 2020. Ulterior, în 2021 s-a observat o creștere semnificativă (+121%), iar în 2024 o altă creștere notabilă (+135%). Vara, concentrația nitriților a fost probabil influențată de temperaturi ridicate, activitate microbiologică intensificată și scăderea debitului apei, ceea ce duce la concentrarea compușilor de azot în apă.

Toamna a fost sezonul cel mai constant. După o scădere puternică în 2017, concentrațiile au rămas relativ stabile între 2018 și 2023, menținîndu-se la nivelul de 0,01 mgn/l. Abia în anul 2024 a fost înregistrat o creștere semnificativă (100%) față de anii anteriori, până la 0,02 mgN/l. Această stabilitate se poate datora diminuării aportului de poluanți și condițiilor mai favorabile pentru procesele de autoepurare în această perioadă a anului.

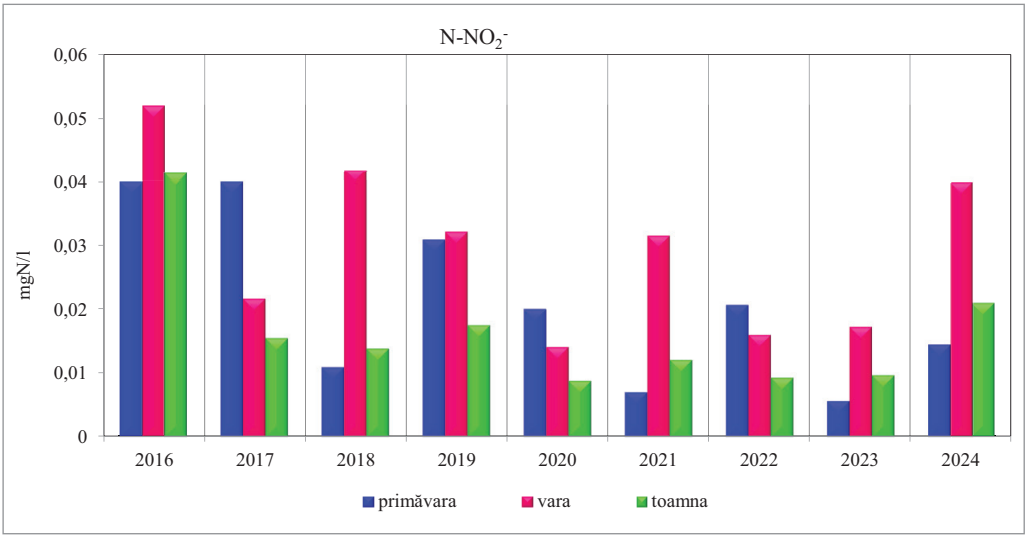


Fig. 4.1.13. Variaţiile sezoniere ale conținutului ionilor nitrit (N-NO_2^-) în fl. Nistru, valori medii, mgN/l

Perioadele cu scăderi semnificative de conținut sugerează îmbunătățirea temporară a calității apei, în timp ce creșterile bruște indică o vulnerabilitate la poluări episodice sau la influențe climatice directe (Tab. 4.1.4).

Tabelul 4.1.4. Analiza comparativă și calculele procentuale față de anul precedent pentru ionii nitrit ($N\text{-}NO_2^-$) în fl. Nistru, pe sezoane, în perioada 2016-2024

An	Δ Primăvară, mgN/l	% Primăvară	Δ Vară, mgN/l	% Vară	Δ Toamnă, mgN/l	% Toamnă
2016	–0.021	–34.4	–0.012	–18.8	–0.025	–37.9
2017	0.000	0.0	–0.030	–57.7	–0.026	–63.4
2018	–0.029	–72.5	+0.020	+90.9	–0.001	–6.7
2019	+0.020	+181.8	–0.010	–23.8	+0.006	+42.9
2020	–0.011	–35.5	–0.018	–56.2	–0.010	–50.0
2021	–0.013	–65.0	+0.017	+121.4	0.000	0.0
2022	+0.014	+200.0	–0.015	–48.4	0.000	0.0
2023	–0.015	–71.4	+0.001	+6.3	0.000	0.0
2024	+0.008	+133.3	+0.023	+135.3	+0.010	+100.0

În perioada 2016-2024, concentrațiile ionilor nitrit din râul Prut au manifestat o tendință generală de descreștere, cu fluctuații sezoniere evidente și o creștere notabilă în anul 2024 (Fig. 4.1.14, Tab. 4.1.5). Această evoluție evidențiază influența fluctuațiilor presiunilor antropice, precum evacuările de ape uzate și practicile agricole, a condițiilor meteorologice sezoniere, precum și a variațiilor în capacitatea de autoepurare a ecositemului acvatic. Sezonier, cele mai ridicate valori au fost înregistrate frecvent primăvara și toamna, perioade asociate cu creșterea aportului de substanțe organice din surse difuze și punctiforme, precum și cu intensificarea proceselor de mineralizare. Valorile minime apar adesea vara, când temperaturile cresc și procesele microbiologice de nitrificare devin mai eficiente.

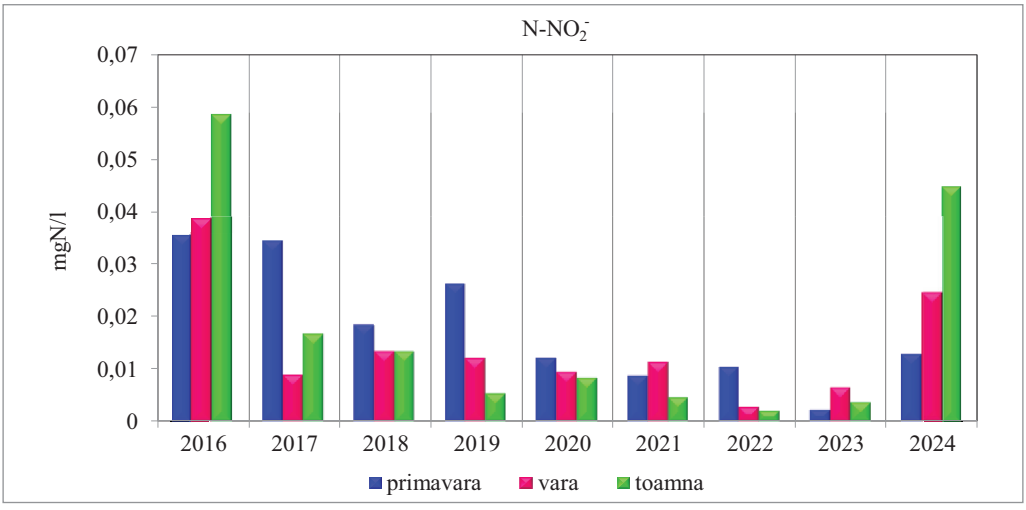


Fig. 4.1.14. Variaţiile sezoniere ale conținutului ionilor nitrit ($N\text{-}NO_2^-$) în r. Prut, anii 2016-2024, mgN/l

Evoluția valorilor sezoniere pot fi descrise în felul următor:

- primăvara – valorile scad treptat din 2016 (0,035 mgN/l) până în 2023 (0,002 mgN/l), cu o revenire în 2024 (0,013 mgN/l);
- vara – cea mai scăzută valoare se înregistrează în 2022 (0,003 mgN/l); anul 2024 aduce un salt la 0,025 mgN/l;
- toamna – se remarcă o descreștere până în 2022 (0,002 mgN/l), urmată de o creștere brscă în 2024 (0,045 mgN/l).

Tabelul 4.1.5. Analiza comparativă și calculele procentuale față de anul precedent pentru ionii nitrit ($N\text{-}NO_2^-$) în râul Prut, pe perioade sezoniere, în perioada 2016-2024

An	Δ Primăvară, mgN/l	%, Primăvară	Δ Vară, mgN/l	% Vară	Δ Toamnă, mgN/l	%, Toamnă
2016	+0,015	+75,00	-0,0137	-26,00	+0,022	+59,46
2017	-0,001	-2,86	-0,029	-74,36	-0,042	-71,19
2018	-0,016	-47,06	+0,003	+30,00	-0,004	-23,53
2019	+0,008	+44,44	-0,001	-7,69	-0,008	-61,54
2020	-0,014	-53,85	-0,003	-25,00	+0,003	+60,00
2021	-0,003	-25,00	+0,002	+22,22	-0,003	-37,50
2022	+0,001	+11,11	-0,008	-72,73	-0,003	-60,00
2023	-0,008	-80,00	+0,004	+133,33	+0,002	+100,00
2024	+0,011	+550,00	+0,018	+257,14	+0,041	+1025,00

Ionii nitrat ($N\text{-}NO_3^-$), sărurile derivate din acidul azotic (HNO_3) reprezintă forma cea mai oxidată și stabilă a azotului în soluții apoase, constituind produsul final al procesului de nitrificare sub acțiunea bacteriilor nitrificante (genurile Nitrosomonas și Nitrobacter) [84, 176, 319]. Proveniența lor în apele naturale include atât surse naturale (mineralizarea materiei organice, fixarea biologică a N_2 atmosferic, precipitațiile atmosferice care absorb oxizii de azot formați în urma descărcărilor electrice), cât și antropice (îngrășăminte azotoase, deversări urbane).

Din perspectiva chimiei acvatice, nitrații se caracterizează printr-o solubilitate ridicată și o mobilitate accentuată în medii apoase, proprietăți care facilitează transportul lor pe distanțe considerabile sistemele hidrologice. Această capacitate de migrare influențează distribuția spațială a lor și contribuie la procesele de transformare și redistribuire în ecosistemele acvatice.

Tot din această perspectivă, la un pH neutru predomină forma ionică stabilă a nitraților (NO_3^-), care reprezintă stadiul final al oxidării compușilor azotați. În condiții anoxice însă, nitrații pot fi supuși proceselor de denitrificare microbiană, în cadrul cărora sunt reduși până la azot molecular (N_2) gazos, contribuind la pierderea azotului din sistemul acvatic. De asemenea, în anumite condiții redox intermediare, pot avea loc reacții de dispropor-

ționare, ce conduc la formarea unor compuși intermediari, precum nitriții (NO_2^-) și oxidul de azot (N_2O), substanțe cu toxicitate crescută și cu potențial impact negativ asupra echilibrului ecologic al ecosistemelor acvatice.

Cele mai critice implicații ecologice pe care le pot provoca sunt:

- Eutrofizarea apelor de suprafață: nitrații, ca sursă primară de azot biodisponibil stimulează creșterea algală excesivă, în special a cianobacteriilor producătoare de toxine, ducând la hipoxie/anoxie în straturile inferioare ale apei [107], perturbarea lanțurilor trofice și la modificarea compoziției speciilor [279] până la pierderea habitatelor [251, 261].
- Schimbări biogeochimice: contribue la acidificarea apelor prin intermediul ciclurilor biogeochimice ale azotului, promovând formarea de NO_2^-, NH_4^+ în condiții anaerobe [266].
- Contaminarea apei potabile (risc pentru sănătate): conform WHO [267], la concentrația nitraților mai mare > 50 mg/l duce la formarea metahemoglobinei la nou-născuți (sindromul „blue baby") [181, 264]. Pe lângă aceasta concentrațiile ridicate de nitrați din apa potabilă pot duce la un risc crescut de cancer colorectal, boli tiroidiene și defecte de tub neural [207]. De asemenea, este un potențial cancerigen prin conversia în nitrozamine [87] și are un efect de bioacumulare, fiind transferat în lanțul trofic acvatic.

Nitrații se numără printre cei mai răspândiți și persistenți poluanți ai epocii moderne, fiind caracterizat printr-o mobilitate ridicată în mediu și printr-un impact semnificativ atât asupra calității resurselor de apă, cât și asupra funcționării ecosistmeleor acvatice și terestre [20, 39, 104, 264]. Importanța sa ca poluant derivă din capacitatea de a se acumula și de a fi transportat pe distanțe mari, afectând zone extinse, inclusiv regiuni aflate la mare depărtare de sursa inițială de contaminare. Deși, în ultimele decenii, progresele în cercetarea dinamicii nitraților au oferit o înțelegere mai detaliată a proceselor de formare, mobilizare și transformare a acestora, rolul factorilor determinanți, precum gradientele climatice, utilizarea terenurilor și particularitățile geologice ale bazinelor hidrografice, rămâne doar parțial elucidat, necesitând investigații suplimentare integrate la scară locală, regională și globală.

Activitățile antropice din ultimele două secole, în special intensificarea agriculturii prin utilizarea masivă a îngrășămintelor azotate, creșterea densității zootehniei, arderea combustibililor fosili și extinderea zonelor urbane au determinat o creștere fără precedent a ciclului global al azotului, ducând la o dublare a încărcăturii cu azot biologic disponibil în biosfera terestră comparativ cu nivelurile preindustriale [260, 95, 213, 215]. Această intensificare a aportului de azot a avut drept consecință o amplificare de aproximativ 6 ori a fluxurilor globale de azot anorganic dizolvat transportat de rețelele hidrografice [108], ceea ce a condus la contaminarea pe scară largă a apelor de suprafață și a celor subterane. Pe măsură ce ecosistemele terestre se apropie

sau ating saturația cu azot, capacitatea lor de retenție scade semnificativ, iar excesul este mobilizat și transferat în mediul acvatic, unde poate declanșa și amplifica procese de eutrofizare, scăderea oxigenului dizolvat și modificări structurale în comunitățile de hidrobionți [33, 177, 143, 198, 272].

Transferul azotului din ecosistemele terestre către cele acvatice are loc printr-o varietate de procese naturale și antropice, iar reprezentarea schematică a acestor căi este ilustrată în Figura

Schematic căile de pătrundere a azotului din ecosistemele terestrre în cele acvatice este reprezentat schematic în Fig. 4.1.15.

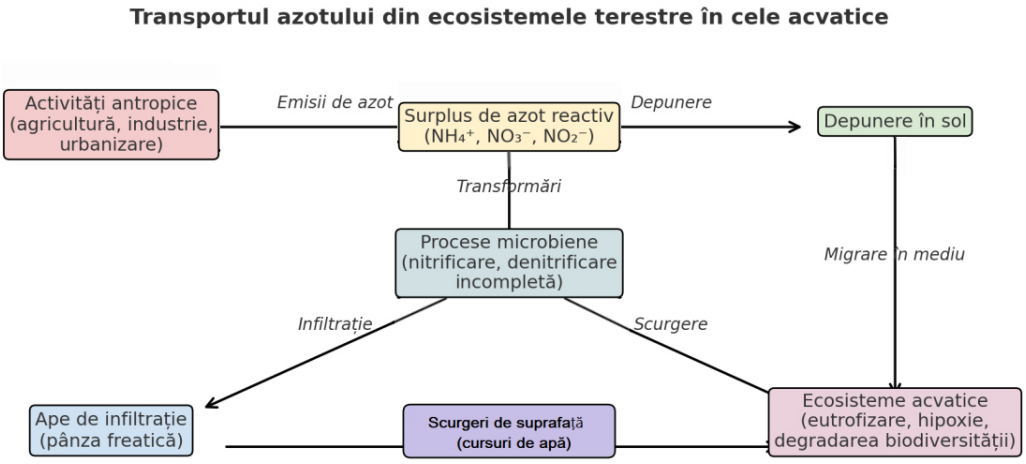


Fig. 4.1.15. Căile de pătrundere a azotului din ecosistemele terestre în ecosistemele acvatice

Conform estimărilor actuale [95, 221], intervențiile antropice, în special cele asociate agriculturii intensive, utilizării îngrășămintelor sintetice și activităților industriale, au condus la o creștere semnificativă a fluxului de azot biologic disponibil în ecosistemele terestre, acesta fiind prezent în aproximativ două ori mai ridicat decât în perioada preindustrială și că a crescut cu 30% în ultimul deceniu în bazinele hidrografice europene și SUA, necesitând strategii de management integrat [222]. Prin urmare, este important să înțelegem și să cuantificăm schimburile de azot către și dinspre biosfera terestră.

Concentrațiile crescute de nitrați identificate atât în cursurile de apă de suprafață, cât și în rezervele de apă subterană au constituit, timp de mai multe decenii, un motiv constant de preocupare la nivel global [4, 40, 278, 11, 149]. Această situație este asociată în principal cu intensificarea activităților agricole și utilizarea pe scară largă a îngrășămintelor azotate, factori care au condus la contaminarea surselor de apă potabilă și la apariția unor riscuri semnificative pentru sănătatea umană, precum și la perturbarea proceselor ecologice din ecosistemele acvatice. Inițial, atenția comunității științifice și a

autorităților de reglementare s-a concentrat asupra riscurilor potențiale generate de prezența concentrațiilor ridicate de nitrați în apa potabilă, în special asupra impactuului asupra sănătății umane. Această preocupare a fost reflectată în mod explicit în cadrul normativ European prin adoptarea Directivei 80/778/CEE privind calitatea apei destinate consumului uman, care a stabilit limite stricte pentru concentrațiile de nitrați. Mai recent, (Directiva privind nitrații: 91/676/CEE) a fost adoptată ca răspuns la preocupările legate de consecințele nitraților la procesele de îmbogățire a apelor cu nutrienți, sau eutrofizarea apelor de suprafață, inclusiv în zonele de coastă, unde azotul reprezintă adesea factorul limitativ al creșterii productivității primare [209, 41]. De exemplu, în Anglia estimările indică faptul că aproximativ 61% din cantitatea totală de azot provin din scurgerile difuze asociate practicilor agricole și 32% din surse punctiforme, în special din sistemele de canalizare și stațiile de epurare a apelor uzate [238].

Nitraţii constituie sursa de azot asimilablă pentru plantele acvatice, inclusiv pentru fitoplancton, fiind elemente cheie în sinteza componentelor vitale, proteine, acizi nucleici și a clorofilei, toate esențiale pentru creșterea și metabolismul acestora precum și pentru susținerea productivității primare în ecosistemele acvatice [163, 277]. Procesele principale orientate spre micşorarea concentraţiei nitraţilor, constă în folosirea lor de către fitoplancton şi de către bacteriile denitrificatoare, care în lipsă de oxigen, utilizează nitrații nu ca nutrienți, ci ca acceptori terminali de electroni pentru oxidarea compușilor organici, generând gaze neutre precum dinitrogenul (N_2). Această respirație anaerobă, mediată enzimatic și specifică speciilor facultative are rolul esențial de a elimina nitrați în exces din apă, prevenind deteriorarea calității mediului (eutrofizare, hipoxie), care în lipsă de oxigen folosesc oxigenul nitraţilor pentru oxidarea substanţelor organice [93].

În apele de suprafață nitrații sunt prezenți preponderent în stare dizolvată, reprezentând una din principalele forme minerale ale azotului anorganic. Concentraţiile lor manifestă o dinamică sezonieră pronunțată, controlată de interacțiunea mecanismelor biologice, chimice și hidrologice. În timpul perioadei de vegetație activă, concentrațiile de nitrați ating valori minime ca urmare a asimilării de către fitoplancton, macrofite și comunitățile microbiene în cadrul proceselor trofice. Pe măsura înaintării spre toamnă, scăderea activității biologice coincide cu intensificarea descompunerii biomasei organice, ceea ce prelungește creșterea nivelului de nitrați [142]. În sezonul rece, maximele de concentrație se datorează mineralizării compușilor organici, procesul favorizează transformarea azotului din forme organice în forme minerale, cu predominanță a nitraților [179]. Amplitudinea variațiilor sezoniere ale concentrației de nitrați poate fi utilizată ca indicator ecologic al gradului de eutrofizare, reflectând atât aportul extern de substanțe nutritive, cât și capacitatea ecosistemului acvatic de autoreglare [7].

Concentrația ridicată a nitraților în apă reprezintă un indicator relevant al poluării ecosistemelor acvatice, generată de aporturile provenite din revărsarea apelor reziduale menajere, evacuarea deșeurilor lichide, precum și din poluarea chimică asociată practicilor agricole, activităților industriale și altor surse antropice. Acești compuși anorganici ai azotului, odată ajunși în mediul acvatic, contribuie la creșterea disponibilității de substanțe nutritive, în special pentru fitoplancton și cianobacterii (algele albastre), stimulând proliferarea lor masivă [224, 190]. Această înflorire algală (bloom) reduce transparența apei, perturbă procesele fotosintetice la nivelul altor organisme acvatice și favorizează acumularea materiei organice moarte. Descompunerea acestora consumă oxigen dizolvat, provocând hipoxie sau anoxie [199], cu consecințe grave asupra faunei acvatice. Prin atingerea unor niveluri toxice de biomasă și prin alterarea echilibrului trofic, nitrații accelerează eutrofizarea, modificând structura comunităților biologice [72] și reducând capacitatea ecosistemului acvatic de a-și restabili funcțiile naturale.

Transformarea compușilor organici din apele naturale, cunoscută sub denumirea de proces de mineralizare, reprezintă un mecanism esențial prin care sunt descompuse resturile organismelor pierite, precum și compușii rezultați din activitatea lor biologică [160]. Acest proces contribuie nu doar la eliminarea și degradarea materialului organic, ci și la eliberarea și reintroducerea în mediul acvatic a elementelor chimice esențiale – carbon (C), azot (N) și fosfor (P) – care joacă un rol crucial în nutriția și dezvoltarea macrofitelor. Astfel, mineralizarea asigură un ciclu continuu de reciclare a substanțelor nutritive, menținând echilibrul ecologic și susținând productivitatea ecosistemelor acvatice.

Nitrații, reprezentați chimic prin ionul NO_3^-, constituie o componentă esențială a tuturor ecosistemelor vii, fiind principala și cea mai ușor asimilabilă formă de azot pentru plante. Sub această formă, azotul joacă un rol fundamental în susținerea proceselor fiziologice ale vegetației acvatice și terestre: contribuie la sinteza proteinelor, stimulează creșterea și dezvoltarea țesuturilor, consolidează sistemele de apărare ale plantelor împotriva bolilor și stresului de mediu și participă activ la procesele de producere a semințelor. Cu toate acestea, prezența nitraților în mediul acvatic nu este întotdeauna benefică pentru toate formele de viață. Atunci când concentrațiile depășesc pragurile naturale, pot apărea dezechilibre ecologice severe, inclusiv eutrofizarea apelor, scăderea oxigenului dizolvat și crearea de condiții nefavorabile pentru supraviețuirea hidrobionților sensibili. Astfel, deși indispensabili în cantități moderate pentru menținerea productivității ecosistemelor, nitrații, în exces, devin un factor de risc semnificativ pentru integritatea și funcționalitatea mediului acvatic [12, 163].

Concentrația nitraților din ecosistemele acvatice prezintă o relație direct proporțională cu gradul de eutrofizare, proces prin care acumularea

excesivă de nutrienți favorizează creșterea rapidă a biomasei vegetale, în special a fitoplanctonului și algelor [159, 283]. Conținutul sporit al nitraților poate avea un impact negativ asupra ecosistemelor acvatice, manifestat prin accelerarea dezvoltării comunităților algale, toxicitatea provocată asupra hidrobionților și crearea condițiilor de hipoxie ce rezultă în condiții minime de oxigen dizolvat în apa ecosistemelor acvatice eutrofe.

Procesele de eutrofizare sunt cauza principală mondială în distrugerea ecosistemelor lacustre [9]. Conform cercetărilor [45], a fost propus un conținut maxim de 2 mg $N\text{-}NO_3^-$/l pentru dezvoltarea normală a organismelor acvatice.

Este bine cunoscut faptul că concentraţiile sporite ale nitraţilor în apa potabilă are un efect puternic negativ asupra sănătăţii umane. Conținutul sporit al nitraților mai mare de 10 mg $N\text{-}NO_3^-$/l are un efect nesatisfăcător prin afectarea sistemului sangvin, și anume asupra capacității eritrocitelor de a transporta oxigenul la nivel tisular.

Nitrații pot provoca pericole pentru sănătatea umană și pe cale indirectă. Cercetările au arătat că, există o corelație directă dintre conținutul nitraților din apă și organismele provocatoare de boli infecțioase. Multe studii au demonstrat o corelație pozitivă între conținutul de nitrați din apă și predominarea speciilor de țânțari care la rândul lor sunt purtători de diferiți agenți patogeni [89].

Dinamica multianuală a concentrației ionilor nitrat ($N\text{-}NO_3^-$) în perioada 2016-2024 a evidențiat o variație semnificativă a concentrației acestora, caracterizată printr-o tendință generală descrescătoare. Astfel, concentrația medie a acestora a scăzut de la 1,028 mgN/l în anul 2016 la 0,649 în anul 2024, ceea ce corespunde unei reduceri procentuale de aproximativ 36,87%. În utimii ani ai perioadei studiate, s-a observat o tendință de stabilizare parțială a concentrației ionilor nitrat (Fig. 4.1.16). Această evoluție a fost marcată de fluctuații sezoniere și interanuale, care pot fi atribuite unor factori variabili, precum condițiile meteorologice, activitățile antropice sau procesele biogeochimice din mediul acvatic.

În perioada 2016-2019 au fost valori ridicate și relativ stabile (între 0,78 mgN/l și 1,03 mgN/l), cu o scădere lentă, urmată de o ușoară creștere în 2019. Anul 2016 rămîne anul de vârf, depășind cu aproape 42% media multianuală. Perioada 2019-2022 se caracterizează cu cele mai pronunțate variații. În 2020 se remarcă o scădere abruptă cu 33,2% față de 2019, ceea ce poate indica schimbări majore în regimul de precipitații și activitate agricolă. În anul 2021 urmează o creștere (+59,4% față de 2020), ceea ce sugerează o recurență a surselor de poluare sau un aport crescut din sol. În anul 2022 apare o scădere drastică până la 0,302 mgN/l, cea mai mică valoare din acești ani, adică 64,9% sub media multianuală. Micşorarea concentraţiilor de nitraţi poate fi explicată prin viteza mare a proceselor de nitrificare care este direct influențată de concentrația de oxigen din apă, deoarece oxigenul este un reactant esențial în reacțiile biochimice implicate.

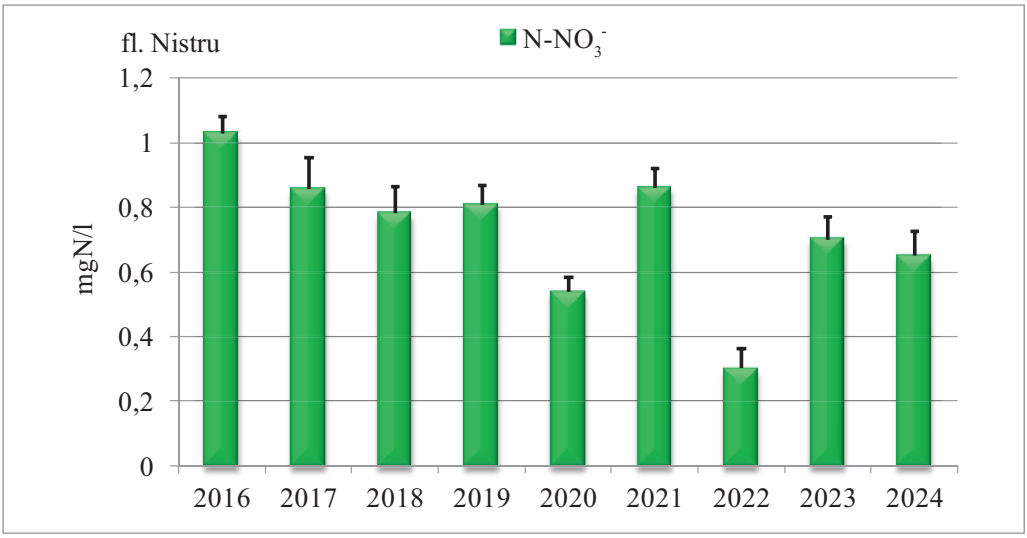


Fig. 4.1.16. Dinamica multianuală a conținutului ionilor nitrat ($N\text{-}NO_3^-$) în fl. Nistru, valori medii cu eroare standard

În anul 2022 concentrația medie a oxigenului dizolvat a fost de 9,22 mgO_2/l, o valoare care reflectă o saturație medie de 96,2% în raport cu capacitatea maximă de oxigenare a apei la temperatura din perioada respectivă [144]. Această concentrație ridicată de oxigen a creat condiții optime pentru activitatea microorganismelor nitrificatoare, accelerând transformarea amoniacului și nitriților în nitrați. În consecință, concentrațiile de nitrați au scăzut, deoarece procesele de nitrificare au fost eficient susținute de disponibilitatea oxigenului. În 2023-2024 se observă o redresare parțială, sugerând o posibilă tendință de stabilizare valori moderate, însă sub nivelul mediu multianual (de 0,73 mg/N/l).

Oscilațiile mari între ani pot indica posibile schimbări în factorii de mediu sau antropici cu influențe externe semnificative cum ar fi: schimbări în utilizarea îngrășămintelor, regimul pluviometric, măsuri de protecție a apelor sau activitate agricolă ș.a.

În cazul râului Prut, similar cu situația observată în fl. Nistru, dinamica multianuală a concentrației nitraților a înregistrat o tendință generală descendentă, evidențiată printr-o scădere semnificativă între anii 2016 (0,904 mgN/l) și 2024 (0,56 mgN/l). Aceasta reducere echivalează cu o scădere procentuală de aproximativ 38,0% pe parcursul a 9 ani. În intervalul anilor 2016-2019, s-a observat o scădere constantă a concentrației nitraților, de la 0,904 la 0,493 mgN/l, ceea ce reprezintă o reducere de 45,5% în doar 3 ani (Fig. 4.1.17). Această tendință poate fi atribuită atât reducerii influenței factorului antropic, cât și unui regim hidrologic favorabil proceselor de diluție, cu ar fi precipitațiile abundente.

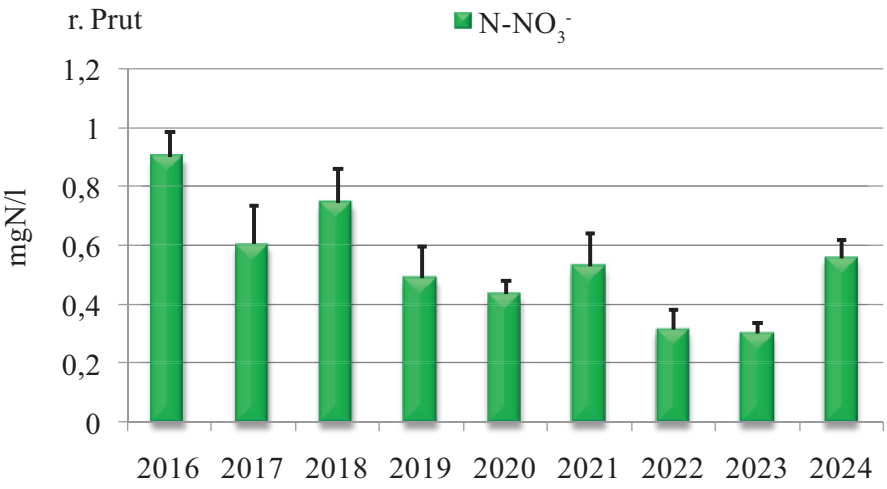


Fig. 4.1.17. Dinamica multianuală a conținutului ionilor nitrat ($N\text{-}NO_3^-$) în r. Prut, valori medii cu eroare standard

În anul 2023 a fost înregistrată o scădere abruptă a concentrației ionilor nitrat, atingând un nivel de 0,303 mgN/l, cel mai scăzut din întreaga perioadă cercetată. Scăderea cu 43% față de anul 2021 sugerează o influență puternică a factorilor externi. În schimb, în anul 2024, concentrația a crescut, ajungând la 0,56 mgN/l, ceea ce reprezintă o creștere de 84,8% comparativ cu anul anterior. Această creștere poate fi asociată cu un aport agricol crescut, perioade secetoase care au condus la o acumulare mai mare a nitraților.

Dinamica spațială a ionilor nitrat în fluviul Nistru a avut o variație a concentrațiilor într-un interval destul de larg, de la minim de 0,541 mgN/l, înregistrat la Goieni până la un maxim de 0,987 mgN/l, observat la Sucleia, ca urmare a deversrilor urbane (Fig. 4.1.18). Această variație evidențiază o dinamică spațială semnificativă în distribuția nitraților de-a lungul fluviului. Media generală a valorilor măsurate, calculată ca fiind aproximativ de 0,747 mgN/l, cu un coeficient de variație de aproximativ 18%, oferă o referință centrală pentru evaluarea calității apei în anasamblu. Valoarea medie obținută sugerează că, per ansamblu, concentrațiile de nitrați din fluviul Nistru se încadrează într-un interval moderat, dar cu diferențe locale importante, care pot reflecta particularitățile geografice, condițiile hidrologice sau modul de utilizare a terenurilor din proximitatea fiecărei stații de monitorizare.

Pentru a evidenția dinamica spațială a concentrațiilor de ioni nitrat în apele fluviului Nistru, stațiile de monitorizare au fost analizate în sectoare hidrografice reprezentative, în funcție de poziționarea lor pe cursul fluviului.

Această abordare permite o interpretare pe regiuni a variațiilor înregistrate, corelabilă cu potențialele surse de poluare și particularități locale.

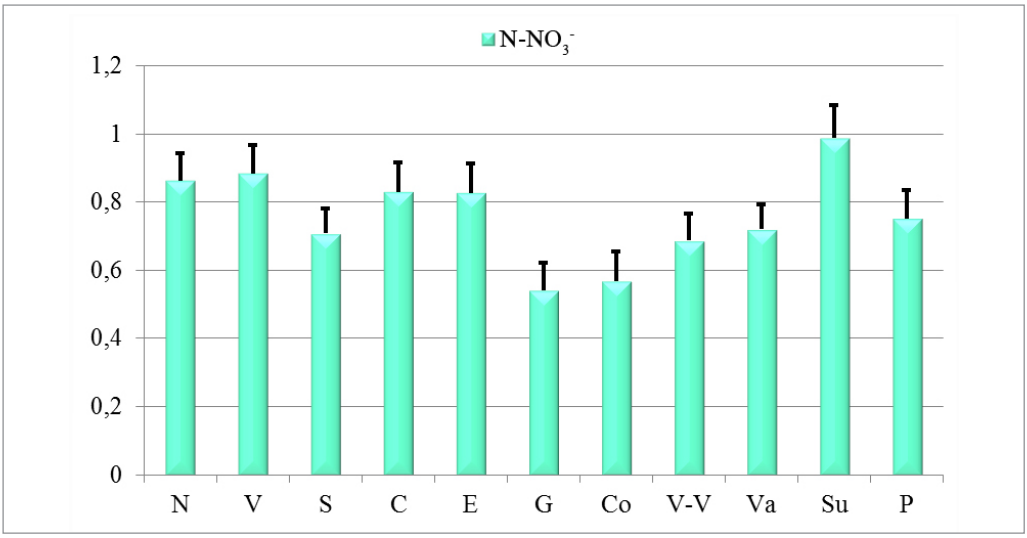


Fig. 4.1.18. Dinamica spațială a conținutului ionilor nitrat ($N\text{-}NO_3^-$) în fl. Nistru (N-Naslavcea, V-Vălcineţ, S-Soroca, C-Camenca, E-Erjovo, G-Goieni, Co-Cocieri, Vv-Vadul lui Vodă, Va-Varniţa, Su-Sucleia, P-Palanca), valori medii anuale, 2016-2024, mgN/l

În sectorul superior, al fluviului, care cuprinde stațiile Naslavcea, Vălcineț și Soroca, media concentrațiilor de nitrați a fost de aproximativ 0,819 mgN/l, semnificativ peste media generală a fluviului. Această valoare ridicată sugerează prezența unor presiuni antropice pronunțate, cel mai probabil generate din activități agricole intense, aplicarea excesivă a fertilizanților azotați, precum și posibile surse urbane sau industriale de poluare. Concentrațiile ridicate în acest tronson de fluviu pot fi un indiciu al aportului continuu de azot în ecosistemul acvatic, într-o etapă în care procesele de autoepurare naturală nu s-au manifestat încă într-un mod eficient.

În lacul de acumulare Dubăsari, reprezentat de stațiile Camenca, Erjova, Goieni și Cocieri, s-a înregistrat o medie a concentrației de ioni nitrat de aproximativ 0,69 mgN/l, valoare sensibil mai mică decât media sectorului superior și sub media generală pe fluviu. Această scădere este notabilă mai ales la stațiile Goieni (0,541 mgN/l) și Cocieri (0,57 mgN/l), unde se observă cele mai reduse niveluri din întregul ecosistem acvatic analizat (Fig. 4.1.15). Reducerea semnificativă a concentrațiilor în acest sector, în special la Goieni și Cocieri, poate fi atribuită activării unor procese naturale de autoepurare, precum, diluția, asimilare biologică a azotului de către fitoplancton, macrofite, precum și sedimentarea compușilor cu azot în zonele cu scurgere lentă sau procese naturale de denitrificare. Aceste

mecanisme contribuie la diminuarea încărcăturii azotate din ecosistemul acvatic, reflectând o capacitate de reglare a compoziției chimice a fluviului în acest sector tranzitoriu.

În sectorul inferior al fluviului, care include stațiile Vadul-lui-Vodă, Varnița, Sucleia și Palanca, media concentrației ionilor de nitrat a fost estimată la 0,79 mgN/l, indicând o creștere față de sectorul anterior analizat, lacul de acumulare Dubăsari și situându-se peste media generală pe fluviu. Această tendință ascendentă este determinată în mod special de valoarea ridicată înregistrată la stația Sucleia, unde concentrația atinge 0,987 mgN/l, cea mai mare din întreg set de date. Această creștere a concentrațiilor în sectorul inferior sugerează influența surselor externe de contaminare, fie sub forma afluenților (Răut, Bâc, Botna) sau a unor deversări provenite din zone urbane sau industriale situate în aval. Aportul suplimentar a compușilor de azot în această regiune poate depăși capacitatea de diluție și epurare naturală a fluviului, ceea ce justifică valorile crescute observate și necesită investigații suplimentare privind sursele potențiale de poluare punctiformă sau difuză.

Tabelul 4.1.6. Diferențele față de media concentrației ionilor nitrat ($N\text{-}NO_3^-$) la stațiile de monitorizare de pe fl. Nistru, exprimate în mgN/l și %

Nr.	Stație	Diferență față de medie	
		mgN/l	%
1.	Naslavcea	+0,116	+15,4
2.	Vălcineț	+0,138	+18,3
3.	Soroca	-0,039	-5,3
4.	Camenca	+0,082	+10,8
5.	Erjova	+0,081	+10,7
6.	Goieni	-0,206	-27,7
7.	Cocieri	-0,177	-23,8
8.	Vadul-lui-Vodă	-0,059	-8,0
9.	Varnița	-0,027	-3,7
10.	Sucleia	+0,240	+32,0
11.	Palanca	+0,004	+0,4

Concentrațiile ionilor de nitrat determinate în apele râului Prut s-au înscris într-un interval relativ larg, cuprins între 0,426 mgN/l (Sculeni), adică cu 17,2% sub medie și 0,66 mgN/l (Cahul), ceea ce reprezintă cu 28,2% peste media spațială. Acest spectru de variație evidențiază existența unor diferențe notabile în distribuția spațială a nitraților de-a lungul cursului râului. Calculul mediei aritmetice a acestor valori conduce la o concentrație medie

de aproximativ 0,515 mgN/l, cu o abatere standard (σ) de aproximativ 0,087 și un coeficient de variație (CV) de cca 16,9%. Aceasta indică o variație spațială cu un nivel de contaminare cu azot anorganic moderat, dar semnificativ din punct de vedere ecologic, în râul Prut, de la Branişte la Giurgiulești. Cu toate acestea, amplitudinea diferenților între stații indică o posibilă influență a factorilor locali, naturali sau antropici asupra compoziției chimice a apei. Aceste variații pot fi atribuite, în funcție de zonă, unor procese precum aportul de nutrienți din surse agricole, deversări de ape uzate, diluție sau autoepurare naturală (Fig. 4.1.19).

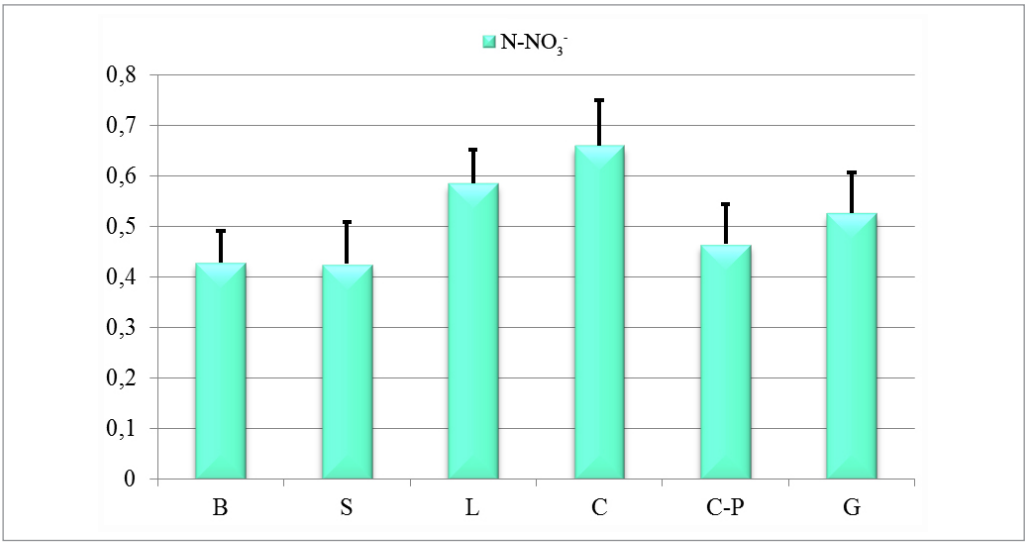


Fig. 4.1.19. Dinamica spațială a conținutului ionilor nitrat ($N\text{-}NO_3^-$) în r. Prut (B-Branişte, S-Sculeni, L-Leuşeni, C-Cahul, C-P-Câşliţa-Prut, G-Giurgiuleşti), valori medii anuale cu eroare standard, 2016-2024, mgN/l

În sectorul superior al râului Prut, reprezentat de stațiile Branişte și Sculeni, media concentrației ionilor de nitrat a fost de 0,43 mgN/l, aceasta fiind cea mia scăzută valoare media înregistrată în acest ecosistem acvatic. Comparativ cu media generală a râului, valorile din acest sector au fost de cca 17% mai mici, ceea ce indică o încărcătură redusă cu azotați. Această scădere semnificativă a concentrațiilor poate fi interpretată ca un indiciu al unui impact antropic minim, în această porțiune a râului.

În aval, pe cursul râului, la stațiile Leușeni și Cahul s-a înregistrat o evoluție ascendentă a concentrațiilor lor (Tab. 4.1.7).

În ansamblu, datele din tabel reflectă o distribuție spațială eterogenă a nitraților în râul Prut, influențată de factorii locali de mediu, ceea ce justifică necesitatea unei monitorizări continue și a unor măsuri de gestionare adaptate pentru fiecare sector.

Tabelul 4.1.7. Diferențele față de valoarea medie a conținutului ionilor nitrat ($N\text{-}NO_3^-$) în stațiile de monitorizare de pe râul Prut, exprimate în mgN/l și %

Nr.	Stație	Diferență față de valoarea medie	
		mgN/l	%
1.	Branișteе	-0,086	-16,7
2.	Sculeni	-0,089	-17,28
3.	Leușeni	+0,070	+13,59
4.	Cahul	+0,145	+28,16
5.	Câșlița-Prut	-0,050	-9,91
6.	Giurgiulești	+0,012	+2,33

La general, dinamica spațială multianuală în râul Prut a prezentat o distribuție spațială neuniformă cu o tendință de creștere a concentrației ionilor nitrat de la nordul Republicii, adică de la Branișteе și Sculeni către sectorul mijlociu și inferior, ceea ce poate sugera:

- creșterea presiunii antropice în aval: urbanizare, agricultură, activitate industrială ș.a.;
- acumularea treptată de-a lungul râului datorită proceselor naturale de sedimentare și concentrare, mai ales în zonele cu debit redus sau condiții favorabile acumulării;
- aporturi laterale din afluenți poluați sau din surse punctuale difuze;
- schimbări în calitatea solului: trecerea râului prin diferite tipuri de soluri și zone geografice ar putea duce la o creștere a conținutului de nitrați, dacă solurile sunt bogate în substanțe nutritive sau sunt supuse eroziunii.

Dinamica sezonieră a ionilor nitrat ($N\text{-}NO_3^-$) în fluviul Nistru pentru perioada 2016-2024 evidențiază o variație clară în funcție de sezon. Cele mai mari concentrații de nitrați au fost înregistrate în sezonul de primăvară, urmate de valorile din timpul verii, în timp ce cele mai reduse niveluri apar în sezonul de toamnă (Fig. 4.1.20).

Cea mai ridicată valoare medie a fost înregistrată în sezonul de primăvară de 1,53 mgN/l (2017), minimă de 0,49 mgn/l (2022), media concentrației de 1,076 mgN/l indicând o variabilitate moderată. Această concentrație crescută poate fi explicată prin rezultatul proceselor de mineralizare a compușilor organici ai azotului din timpul iernii, prin aportul semnificativ de nitrați rezultat din spălarea fertilizanților aplicați la începutul sezonului agricol, odată cu topirea zăpezilor și creșterea scurgerilor difuze. Dinamica multianuală de primăvară a indicat că concentrațiile ionilor de nitrat au înregistrat o scădere din 2016 până în 2022, urmată de o reluare a creșterii în perioada 2023-2024.

În sezonul de vară, media concentrației a fost de 0,652 mgN/l, cu un maxim de 1,115 mgN/l (2021), minim de 0,014 mgN/l (2020) și o abatere standard de 0,243 mgN/l, reflectând o scădere față de perioada de primăvară, posibil datorată consumului biologic intens de nitrați de către fitoplancton și alte organisme acvatice în condiții de temperaturi ridicate și lumină abundentă. În această perioadă, tendința generală a indicat o relativă stabilitate a valorilor concentrației ionilor de nitrat.

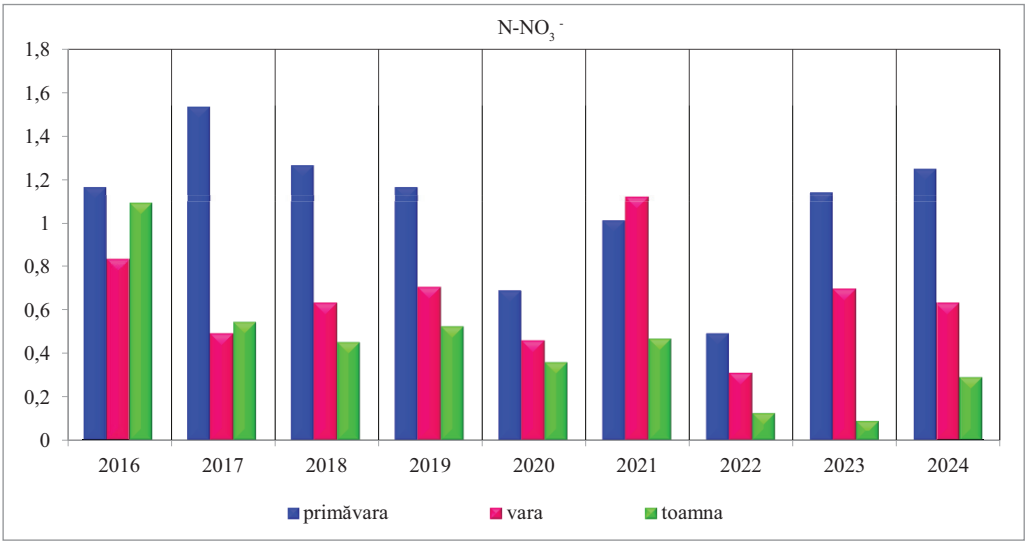


Fig. 4.1.20. Variaţiile sezoniere ale conținutului ionilor nitrat ($N\text{-}NO_3^-$) în fl. Nistru, valori medii, mgN/l

Sezonul de toamnă a înregistrat cele mai reduse valori, cu o medie de 0,438 mgN/l, un maxim de 1,09 mgN/l (2016), minim de 0,09 mgN/l (2023) și o abatere standard de 0,302 mgN/l. Valorile scăzute pot fi asociate cu reducerea activităților agricole, lipsa fertilizării, diluția crescută datorită precipitațiilor și altor procese naturale. Perioada de toamnă s-a remarcat printr-o scădere progresivă a concentrațiilor.

Această distribuție sezonieră confirmă influența majoră a factorilor antropici (agricultură, ș.a.) și a celor naturali (precipitații, temperatură, vegetație) asupra ciclului azotului în ecosistemul acvatic al fluviului Nistru.

Din analiza valorilor medii sezoniere ale concentrațiilor ionilor de nitrat în râul Prut, s-a evidențiat o dinamică clară și diferențiată în funcție de anotimp. Primăvara s-a remarcat prin cele mai ridicate concetrații, cu o medie sezonieră estimată la aproximativ 0,728 mgN/l, ceea ce sugerează o încărcare accentuată cu nitrați imediat după sezonul rece al anului. Acest fenomen poate fi explicat prin scurgerile de suprafață bogate în nutrienți proveniți din activitățile agricole de iarnă/primăvară, dar și prin topirea zăpezilor, care

mobilizează azotul acumulat în soluri. Deasemena, tot în acest sezon a înregistrat o scădere treptată a valorilor din 2017 până în 2023 urmată de o ușoară revenire în anul 2024 (Fig. 4.1.21).

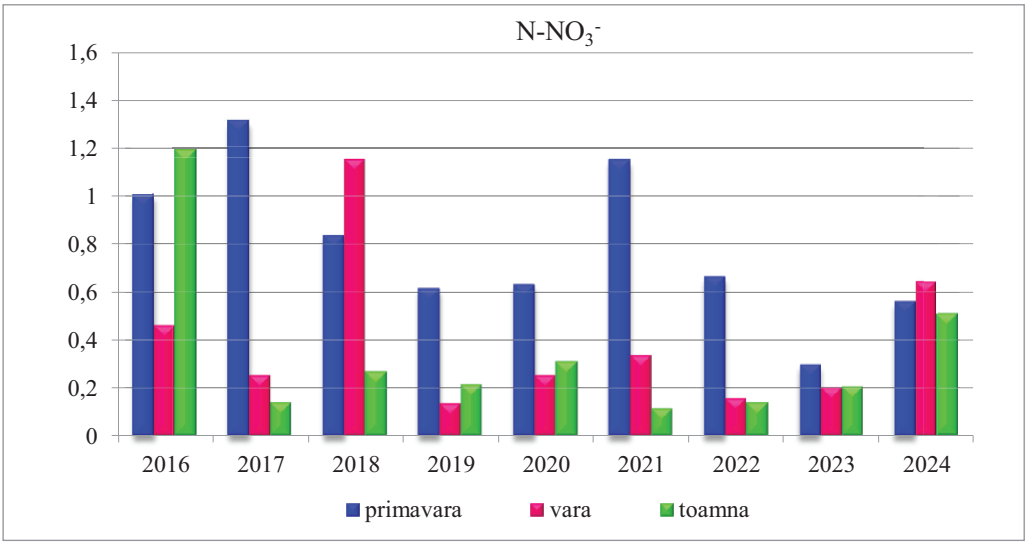


Fig. 4.1.21. Variaţiile sezoniere ale conținutului ionilor nitrat ($N\text{-}NO_3^-$) râul Prut, valori medii, mgN/l

În contrast, vara, s-a înregistrat cea mai scăzută medie sezonieră de aproximativ 0,397 mgN/l, reflectând reducerea aporturilor externe și intensificarea proceselor interne de autoreglare a ecosistemului acvatic, cum ar fi asimilarea biologică intensă a azotului de către fitoplancton și a plantelor acvatice superioare, evapotranspirația crescută în condiții de temperaturi ridicate, precum și diluția favorizată de un regim hidrologic relativ stabil. Vara rămâne sezonul cu cele mai fluctuante valori, oscilând între ani cu influențe posibile legate de precipitații reduse, consum biologic accentuat și temperaturi ridicate.

Toamna s-a caracterizat printr-o medie intermediară a concentrațiilor de aproximativ 0,342 mgN/l, ușor mai mică decât cea înregistrată vara. Totuși, acest sezon prezintă o variabilitate mai redusă a valorilor, ceea ce ar putea sugera o stabilizare a proceselor biogeochimice și o reducere a presiunilor antropice asupra ecosistemului acvatic în această perioadă. De asemenea, se remarcă faptul că în toamna anului 2016 a fost înregistrat cea mai ridicată concentrație de nitrați din întreaga perioadă analizată, ceea ce poate sugera un aport semnificativ de compuși azotați din perioada post-agricolă, mobilizați ulterior prin precipitații sau scurgeri difuze de pe versanți. Acest sezon a prezentat o tendință constantă și scăzută în ultimii ani, cu valori sub 0,5 mgN/l din 2017 până în 2024, sugerând o stabilizare a regimului trofic.

Pentru a evidenția amplitudunea variațiilor sezoniere ale concentrațiilor de ioni nitrat în râul Prut, a fost realizată o analiză detaliată a valorilor maxime și minime înregistrate pe parcursul fiecărui sezon, pentru perioada 2016-2024. Rezultatele acestei analize sunt sintetizate în tabelul de mai jos, evidențiind diferențele interanuale și sezoniere semnificative (Tab. 4.1.8).

Tabelul 4.1.8. Analiza valorilor extreme sezoniere a conținutului ionilor de nitrat în r. Prut, 2016-2024, mgN/l

Perioadă sezonieră	Minim (an)	Maxim (an)	Medie sezonieră
primăvară	0,297 (2023)	1,311 (2017)	0,728
vară	0,133 (2019)	1,147 (2018)	0,397
toamnă	0,115 (2021)	1,194 (2016)	0,342

Datele arată că, toamna a fost sezonul cu cele mai mari oscilații ale concentrației de nitrați, în timp ce primăvara rămâne sezonul cu cele mai ridicate niveluri generale, dar cu o variație mai moderată.

Azotul mineral constituie fracțiunea anorganică a azotului total dintr-un ecosistem acvatic și este definit ca suma principalelor forme solubile de azot anorganic: ionii de amoniu ($N\text{-}NH_4^+$), nitrit ($N\text{-}NO_2^-$) și nitrat ($N\text{-}NO_3^-$). Aceste forme au un rol esențial în ciclul biogeochimic al azotului, fiind implicate direct în procesele de mineralizare, nitrificare, denitrificare și asimilare biologică. Prin investigarea dinamicii temporale și spațiale a acestor forme, devine posibilă evaluarea intensității proceselor producționale (cum ar fi asimilarea de către fitoplancton și bacterii autotrofe) și a celor destrucționale (precum amonificarea și denitrificarea), care reglează fluxurile de azot în ecosistemele acvatice. Astfel, analiza compoziției și concentrației formelor minerale de azot oferă o imagine integră asupra stării trofice a ecositemului, asupra presiunii antropice exercitate și asupra capacității de autoepurare a ecosistemului acvatic.

Creșterea concentrațiilor de compuși ai azotului în apele dulci de suprafață favorizează procesul de eutrofizare, fenomen ce se manifestă prin intensificarea dezvoltării biomasei algale în ecosistemele acvatice la scară globală. Acest aport suplimentar de nutrienți stimulează în mod direct producția primară, care ajunge să depășească cu aproximativ 60% nivelurile de fond considerate naturale pentru lacuri și râuri.

Procesele de eutrofizare din ecosistemele acvatice generează o serie de dezechilibre ecologice profunde, manifestate prin perturbarea structurii și funcționării hidrobiocenozelor, reducerea diversității biologice și accentuarea fenomenelor de poluare secundară. Un efect frecvent al acestui proces

îl constituie proliferarea masivă a algelor cianofite, care, pe lângă competiția pentru resurse, eliberează în apă substanțe cu potențial toxic, afectând astfel organismele acvatice. În plus, eutrofizarea determină modificarea regimului gazos al ecosistemului, în special prin scăderea concentrației oxigenului dizolvat, ceea ce poate conduce la condiții hipoxice sau anoxice, cu impact negativ asupra supraviețuirii și reproducerii multor specii acvatice.

Procesul de eutrofizare poate compromite semnificativ utilizarea apei pentru multiple scopuri, reducându-i calitatea și siguranța. În ceea ce privește apa potabilă, acumularea excesivă de nutrienți favorizează dezvoltarea masivă a algelor, care pot produce compuși toxici și substanțe cu miros și gust neplăcut, dificil de eliminat prin metode obișnuite de tratare. În industrie, apa eutrofizată poate provoca depuneri, coroziune și colmatarea echipamentelor, afectând eficiența proceselor tehnologice. În agricultură, utilizarea unei astfel de ape pentru irigații poate dăuna culturilor, fie prin prezența substanțelor toxice, fie prin modificarea echilibrului chimic al solului. Activitățile recreative, precum înotul, pescuitul sau sporturile nautice, sunt, de asemenea, periclitate din cauza apei tulburi, a mirosurilor neplăcute și a riscului pentru sănătatea umană. În ansamblu, eutrofizarea limitează considerabil posibilitatea de a exploata resursele de apă în condiții optime, cu implicații negative atât asupra mediului, cât și asupra economiei și calității vieții.

Aplicarea intensivă și necontrolată a îngrășămintelor minerale în ultimele decenii a generat probleme serioase legate de calitatea resurselor de apă, manifestate atât la nivel local și regional, cât și la scară globală. Excesul de nutrienți proveniți din surse agricole a contribuit la poluarea extinsă a apelor de suprafață și subterane, favorizând procese precum eutrofizarea și acumularea de compuși nocivi pentru sănătatea ecosistemelor și a oamenilor. În Statele Unite ale Americii, poluarea cu nutrienți a fost recunoscută drept una dintre cele mai răspândite și persistente probleme de mediu ale secolului XXI, având un impact economic considerabil din cauza costurilor ridicate asociate remedierii, precum și datorită dificultății de gestionare eficientă a fenomenului [89, 92].

În plus, această situație perturbă echilibrul natural al habitatelor și reduce atractivitatea zonelor pentru activități recreative și turism. Datele statistice relevă faptul că, în Statele Unite ale Americii, procesul de eutrofizare cauzează pierderi economice considerabile, estimându-se că industria turismului suportă anual un prejudiciu de aproximativ 1 miliard de dolari, ca urmare a diminuării interesului pentru pescuit și alte activități recreative legate de mediul acvatic.

Concentrația nutrienților în apele de suprafață este determinată de o serie de factori esențiali, printre care se numără condițiile climatice locale, regimul hidrologic al râului, caracteristicile fizico-chimice ale solului, particularitățile geomorfologice ale bazinului hidrografic, relieful terenului, tipul

și gradul de acoperire a solului, precum și alți factori complementari. Acești factori interacționează complex, influențând atât aportul, cât și mobilizarea și transportul nutrienților în mediul acvatic, determinând astfel variabilitatea spațială și temporală a compoziției chimice a apelor de suprafață.

Dinamica multianuală a azotului mineral

Analiza evoluției concentrației azotului mineral în fluviul Nistru în intervalul anilor 2016-2024 relevă o dinamică multianuală cu un caracter oscilant, cu o tendință generală descrescătoare pe termen lung, de la valori relativ ridicate (1,405 mgN/l) la începutul perioadei către valori mai scăzute în anii recenți (0,885 mgN/l). Aceste variații pot fi atribuite influențelor combinate ale factorilor naturali (regim hidrologic, climă) și antropici (activități agricole, industriale, măsuri de protecție a mediului) (Fig. 4.1.22).

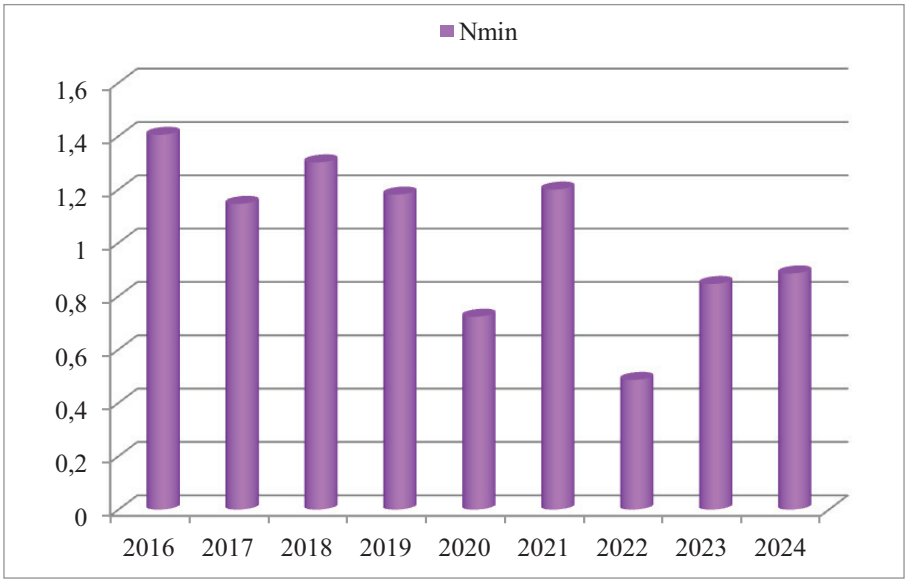


Fig. 4.1.22. Dinamica multianuală a conținutului de azot mineral (Nmin) în fl. Nistru, mgN/l

Spre deosebire de ultimii 10-15 ani, perioada anilor 2016-2024 s-a caracterizat cu concentrații a azotului mineral mai scăzute în medie, cu valori fluctuante puternice, cu variații mai ample și cu o tendință generală de scădere accentuată în ultimii ani, în contrast cu o evoluție mai stabilă și crescătoare în perioada 2009-2015.

În Figura 4.1.23 este redată variația procentuală anuală a concentrației azotului mineral în fluviul Nistru între anii 2017 și 2024. Variațiile sunt mari, cu scăderi drastice (ex: -38.8% în 2019-2020, -59.5% în 2021-2022) și creșteri accentuate (ex: +65.9% în 2020-2021, +74% în 2022-2023). Barele verzi indică creșterile procentuale față de anul precedent, iar cele roșii arată scăderile.

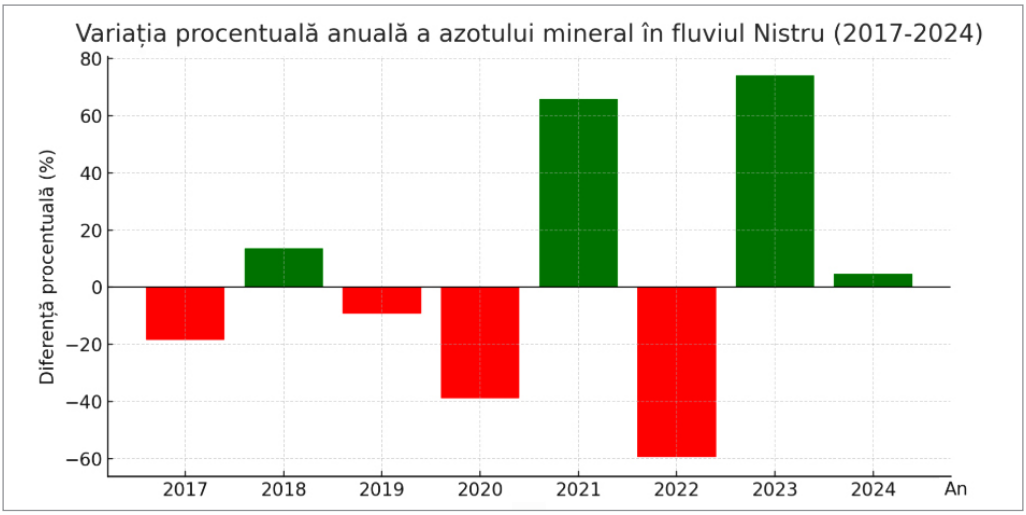


Fig. 4.1.23. Variația procentuală anuală a conținutului azotului mineral în fl. Nistru

Raportul dintre formele minerale ale azotului este un indice reprezentativ al desfăşurării proceselor de mineralizare a compuşilor cu azot. Nitrații (N-NO3-) au constituit cea mai mare parte din conținutul de azot mineral pe toată perioada analizată. Proporția nitraților în raport cu Nmin este, în general, foarte mare, indicând că nitrații sunt forma dominantă și cea mai stabilă în sistemul acvatic al fluviului, reprezentând între 59,96% (2018, minimul relativ) și 82,84% (2023, maximul relativ) din totalul azotului mineral. În general, proporția nitraților rămâne peste 70% în majoritatea anilor, ceea ce confirmă rolul principal al acestei forme în compoziția azotului mineral în fluviul Nistru (Fig. 4.1.24).

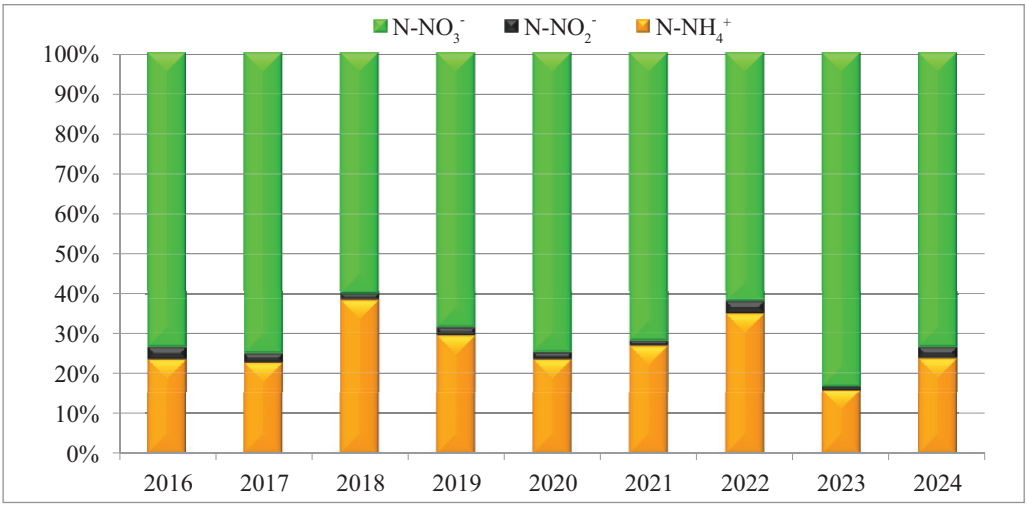


Fig. 4.1.24. Coraportul formelor minerale de azot în fl. Nistru, 2016-2024

Conținutul ionilor de amoniu ($N\text{-}NH_4^+$), variază între aproximativ 16,55% (2023, minimul) și 38,40% (2018, maximul), în medie aproximativ 25-30%, dar cu fluctuații semnificative, fiind mai ridicat în anii 2018 și 2022. Forma amoniacală, deși reprezintă o proporție mai mică, prezintă o fluctuație oarecum sincronă cu Nmin, reflectând potențiale influențe legate de aporturi locale sau procese biologice (de ex., mineralizarea).

Nitriții au avut cele mai mici ponderi procentuale între 1,06% (2023) și 3,28% (2016), reflectând rolul lor de intermediari rapizi în ciclul azotului, cu valori relativ stabile și foarte mici în comparație cu ionii de amoniu și ionii nitrat. Fluctuațiile nitriților sunt relativ mici și nu influențează semnificativ conținutul total de azot mineral. Concentrațiile scăzute și stabile ale nitriților indică un ciclu activ și rapid de nitrificare, cu conversia ionilor de amoniu în nitriți și apoi în nitrați, ceea ce sugerează o dinamică biologică normală în fluviu.

Anul 2018 se remarcă printr-un procent mai mare de ioni de amoniu și cel mai mic procent de ioni de nitrați, ceea ce ar putea indica o alterare temporară a ciclului normal de nitrificare. Anul 2023 prezintă cea mai mare proporție de nitrați și cea mai mică de amoniu, semn al unui proces de nitrificare eficient și stabil (Tab. 4.1.9.).

Tabelul 4.1.9. Coraportul formelor minerale de azot (%), fl. Nistru

An	$N\text{-}NH_4^+$	$N\text{-}NO_2^-$	$N\text{-}NO_3^-$
2016	23,49%	3,28%	73,22%
2017	22,69%	2,27%	74,74%
2018	38,40%	1,69%	59,96%
2019	29,64%	2,12%	68,37%
2020	23,52%	1,66%	74,65%
2021	26,67%	1,25%	71,71%
2022	34,97%	3,09%	62,03%
2023	16,55%	1,06%	82,84%
2024	23,73%	2,82%	73,35%

Conținutul total de azot mineral (Nmin) în râul Prut a variat semnificativ pe parcursul anilor, atingând valori maxime în 2016 (1,224 mgN/l) și 2018 (1,157 mgN/l), și valori minime în anii 2022 (0,382 mgN/l) și 2023 (0,351 mgN/l), pentru ca în 2024 să crească din nou la 0,790 mgN/l (Fig. 4.1.25). Scăderea conținutului de azot mineral în anii recenți este reflectată mai ales în reducerea concentrațiilor ionilor nitrați și amoniu.

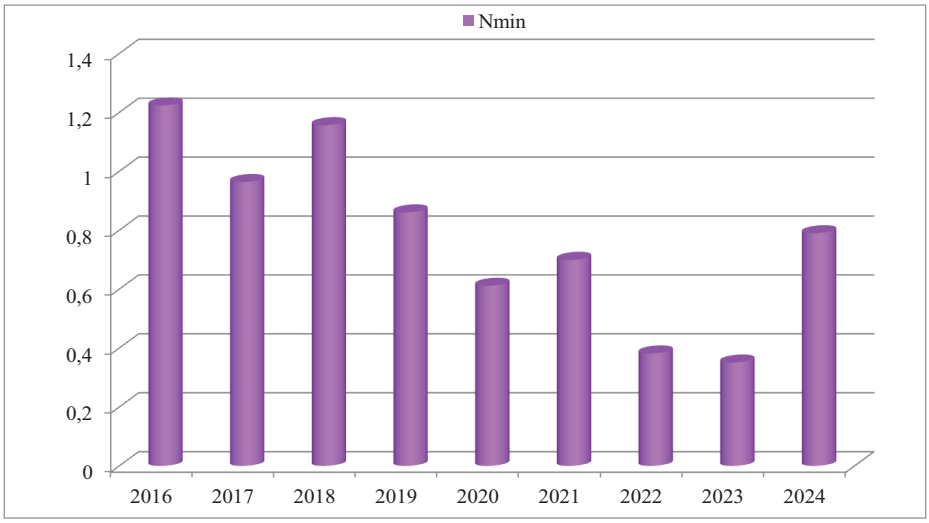


Fig. 4.1.25. Dinamica multianuală a conținutului de azot mineral (Nmin) în r. Prut, mgN/l

În ansamblu, în perioada anilor 2009-2015 azotul mineral din râul Prut a avut valori relativ stabile și moderate, în timp ce între 2016-2024 au fost înregistrate fluctuații mult mai mari, inclusiv un vârf excepțional în 2018 urmat de o scădere accentuată, ceea ce indică schimbări majore în sursele și dinamica poluării. În graficul variației procentuale anuale a concentrației de azot mineral în râul Prut pentru anii 2017-2024, se observă fluctuații importante, cu creșteri și scăderi, inclusiv o creștere puternică în 2024.

Variația procentuală anuală a concentrației azotului mineral în r. Prut este redată în Fig. 4.1.26.

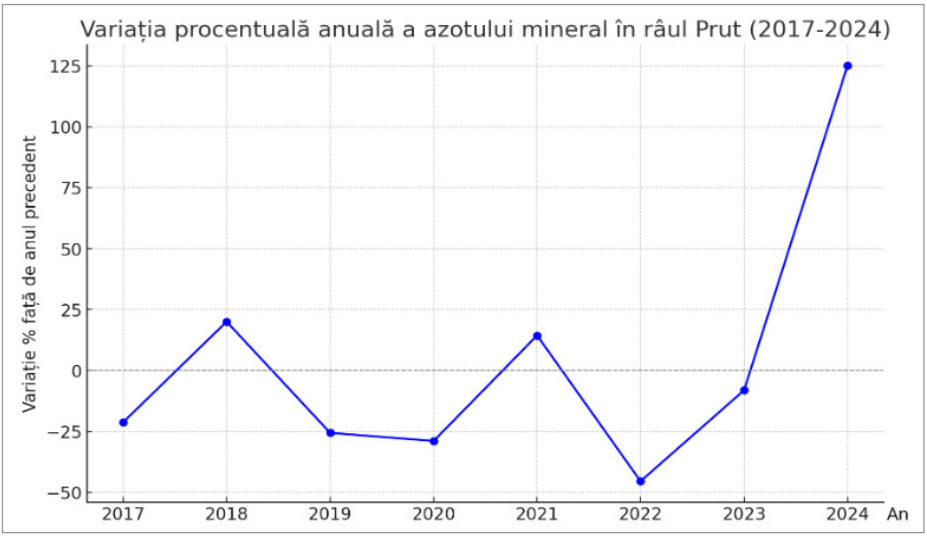


Fig. 4.1.26. Variația procentuală anuală a conținutului de azot mineral, comparativ cu anul precedent, r. Prut

Analiza procentuală anuală clară a raportului dintre formele minerale de azot (N-NH_4^+, N-NO_2^-, N-NO_3^-) în conținutul de azot mineral (Nmin) în râul Prut au prezentat următoarele:

Nitrații reprezintă cea mai mare parte a azotului mineral în toți anii, fiind forma dominantă. Procentual, nitrații contribuie cu aproximativ 74% în 2016, scăzând ușor în anii următori, alcătuind 54,27% în 2019. Începând cu anul 2020 au atins chiar peste 80% în 2022-2023, indicând o schimbare spre forme mai oxigenate și stabile ale azotului mineral (Fig. 4.1.27).

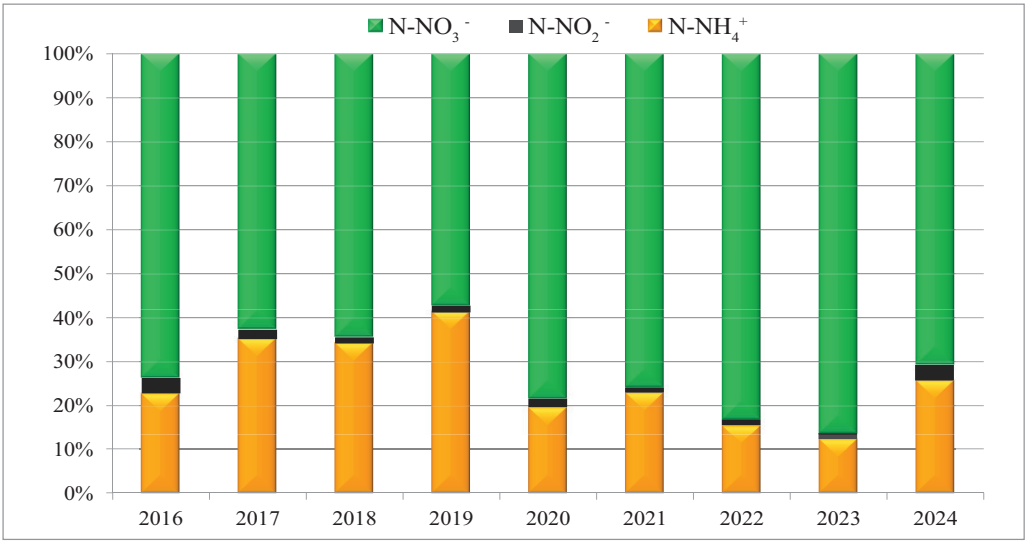


Fig. 4.1.27. Coraportul formelor minerale de azot în r. Prut, 2016-2024, %

În anii 2016-2019, ionii de amoniu (N-NH_4^+) au avut o pondere semnificativă, între 12,25 % și chiar peste 40% în 2019, ceea ce indică o prezență importantă a acestei forme. După 2019, ponderea ionilor de amoniu scade vizibil, ajungând la minim în 2023 (~12%), dar crește din nou în 2024 (peste 25%).

Dinamica sezonieră a conținutului de azot mineral

Între anii 2016 și 2024, dinamica sezonieră a azotului mineral în fluviul Nistru evidențiază variații importante între anotimpuri și ani. Primăvara se menține, în general, cu cele mai ridicate concentrații, variind între un minim de 0,770 mg/l în 2020 și un maxim de 1,75 mg/l în 2017, ceea ce reflectă aportul crescut de nutrienți din topirea zăpezilor și spălarea solului. Vara prezintă oscilații mai mari, cu valori reduse în 2017 (0,89 mg/l) și 2022 (0,430 mg/l), dar și un vârf în 2021 (1,583 mg/l), posibil datorat scăderii debitului și acumulării locale de nutrienți. Toamna a fost în mod constant cele mai mici concentrații, scăzând sub 0,3 mg/l în 2022-2023, ceea ce indică un consum biologic accentuat spre sfârșitul anului (Fig.4.1.28).

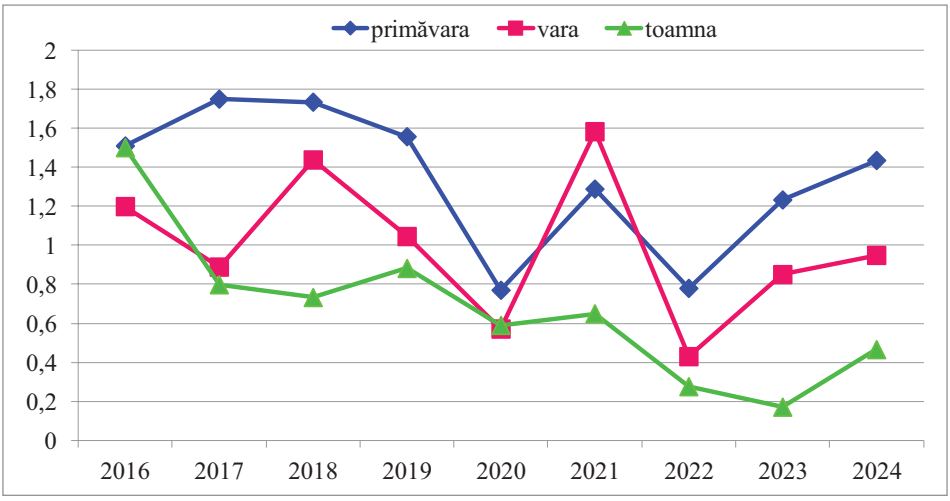


Fig. 4.1.28. Dinamica sezonieră a conținutului de azot mineral (Nmin) în fl. Nistru, mg/l

Per ansamblu, regimul sezonier este dominat de valori maxime primăvara, moderate vara și minime toamna, însă variațiile interanuale sugerează influențe punctuale legate de condițiile hidrologice și de aporturile de poluanți.

În perioada studiată, dinamica sezonieră a azotului mineral în râul Prut a fost similară cu cea din fluviul Nistru, aratând diferențe clare între anotimpuri, dar și variații interanuale pronunțate (Fig. 4.1.29). Primăvara, valorile sunt în general ridicate, cu maxime în 2017 (1,471 mg/l) și 2021 (1,344 mg/l), datorate probabil aportului sporit de nutrienți din topirea zăpezilor și scurgerile de suprafață. Minimul semnificativ apare în 2023 (0,301 mg/l), ceea ce sugerează o scădere a surselor de poluare sau o diluție crescută.

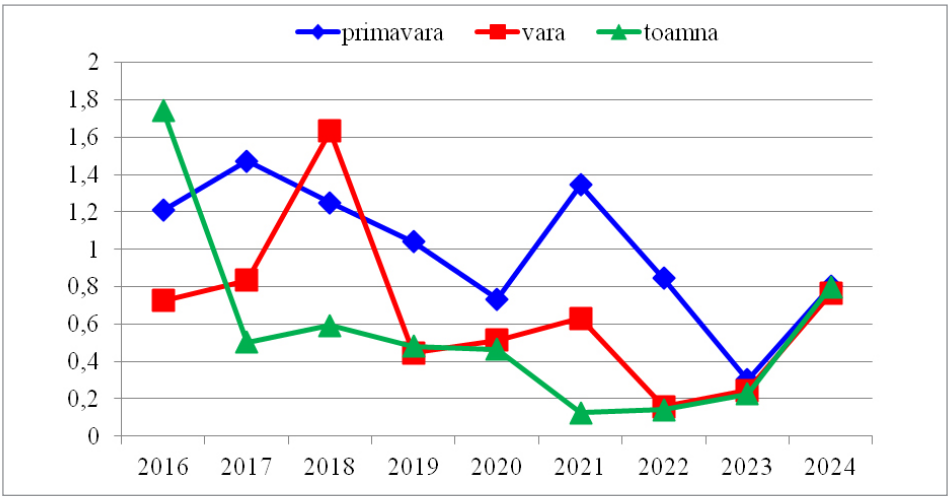


Fig. 4.1.29. Dinamica sezonieră a conținutului de azot mineral (Nmin) în r. Prut, mg/l

Vara a avut de regulă concentrații mai reduse decât primăvara, cu excepția anului 2018, când s-a înregistrat un vârf de 1,632 mg/l, posibil legat de scăderea debitului și acumularea locală de nutrienți. Toamna prezintă cea mai mare variabilitate: în 2016 se atinge un maxim de 1,744 mg/l, urmat de scăderi constante, până la valori foarte mici în 2021-2023 (0,126–0,226 mg/l), ceea ce indică consum intens biologic.

Dinamica spațială. Valorile concentrației azotului mineral (Nmin) în fl. Nistru au variat considerabil pe direcția longitudinală, indicând diferențe spațiale în aportul și consumul de azot mineral. Cele mai scăzute concentrații s-au înregistrat în lacul de acumulare Dubăsari, la stațiile Goieni și Cocieri, ceea ce sugerează aport redus de poluanți sau consumul lor de către vegetația acvatică. Valori moderate (aprox. 0,88-1,1 mg/l) au fost la stațiile Naslavcea, Vălcineț, Soroca, Camenca, Erjova, și Palanca, indicând o situație relativ uniform în aceste tronsoane. Cele mai mari concentrații au fost observate în aval, la Varnița și mai ales la Sucleia, ceea ce indică afluențe antropice locale asupra calității apei, cu o încărcătură puternică cu nutrienți, posibil din surse locale punctuale sau difuze (deversări, agricultură intensivă, aportul afluentului Bâc ș.a.).

Au fost analizate variațiile dintre stații, prin diferențe absolute, cât și prin procente față de valoarea minimă sau medie (Fig. 4.1.30).

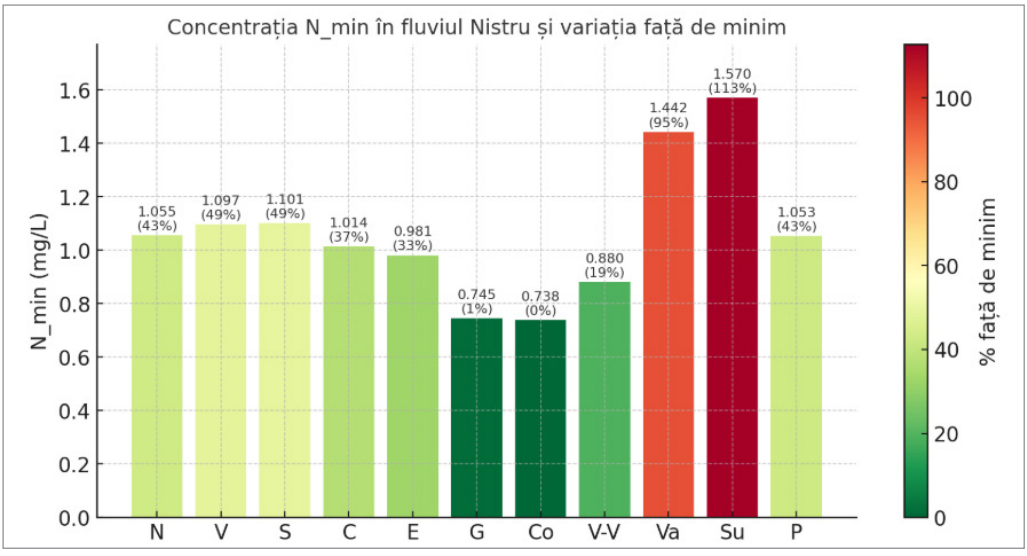


Fig. 4.1.30. Dinamica spațială a azotului mineral (Nmin) și variația față de conținutul minim, fl. Nistru, 2016-2024

Graficul arată că cele mai scăzute valori de azot mineral au fost înregistrate la stațiile Cocieri și Goieni, diferențele dintre stații sunt deglijabile

(<1%), indicând un sector cu aport similar de nutrienți. Cele mai ridicate valori au fost la Sucleia (+113% față de minim) și Varnița (+95%). Aceste două stații au înregistrat concentrații semnificativ mai ridicate, aproape duble față de conținutul mediu. Celelalte stații au variații moderate, între +19% și +49% peste minim.

Valorile conținutului de azot mineral (Nmin) în râul Prut prezintă o variație spațială semnificativă pe stațiile analizate. Concentrațiile de azot mineral variază între 0,592 și 0,825 mg/l, reflectând o distribuție oarecum neuniformă de-a lungul râului. Stațiile Branișteși Sculeni, au avut valori cele mai scăzute, respectiv 0,605 și 0,592 mg/l, indicând o prezență redusă a azotului mineral în aceste puncte. Valorile cresc progresiv la stația Leușeni (0,777 mg/l), continuând să se mențină ridicată în stațiile următoare Cahul (0,825 mg/l), Cîșlița-Prut (0,717 mg/l) și Giurgiulești (0,787 mg/l). Aceasta sugerând că în sectorul inferior al râului, față de Branișteși Sculeni, acumularea azotului mineral pe cursul apei, a fost posibilă datorită aporturilor suplimentare de nutrienți din afluenți, scurgeri locale sau descărăcri urbane care au loc în aceste sectoare.

Astfel, azotul mineral în râul Prut are o tendință de creștere pe măsură ce râul curge spre aval, cu variații între stații ce pot fi legate de activitățile antropice sau condițiile ecologice specifice fiecărei zone.

Analizând variațiile concentrației azotului mineral (Nmin) dintre stațiile din râul Prut, avem următoarele diferențe, exprimate atât în conținut absolut (mg/l), cât și în variații procentuale față de stația precedent (Fig. 4.1.31).

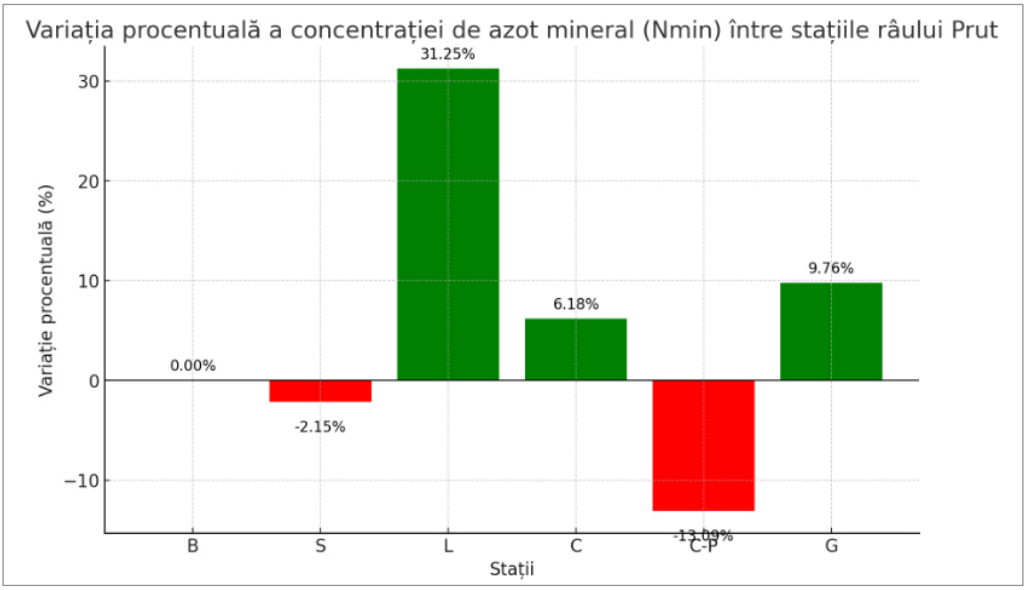


Fig. 4.1.31. Variația procentuală a concentrației de azot mineral (Nmin) între stații, r. Prut, 2016-2024

Din cele analizate, cele mai mari variații procentuale apar între stațiile Sculeni și Leușeni (+31,25%) și între Cahul și Câșlița-Prut (-13,09%), indicând puncte de creștere și descreștere semnificative ale concentrației de azot mineral. Restul variațiilor sunt mai moderate, reflectând o oarecare stabilitate a concentrațiilor în acele segmente ale râului. Aceste fluctuații pot fi asociate cu influența surselor locale de poluare, procesele naturale de transformare a nutrienților sau variațiile în debit și condițiile hidrologice.

Raportul N-NH_4^+ / N-NO_3^- în apele de suprafață constituie un parametru hidrochimic complex, totodată esențial, utilizat în evaluarea stării ecologice a ecosistemelor acvatice, deoarece reflectă interacțiunea dintre condițiile redox ale mediului, disponibilitatea oxigenului dizolvat și dinamica proceselor biogeochimice ale azotului, precum nitrificarea (oxidarea amoniului la nitrit și nitrat), denitrificarea (reducerea nitraților la azot gazos) și reducerea nitraților în amoniu. Valori scăzute ale raportului (<1) sunt tipice pentru ecosistemele acvatice de suprafață bine oxigenate, cu nitrificare activă și intrări reduse de ioni de amoniu, în timp ce valori ridicate (≈1 sau >1) indică aporturi recente de ioni de amoniu din surse punctuale (ape uzate, scurgeri zootehnice) sau condiții reductive care favorizează acumularea acestei forme de azot. Monitorizarea acestui raport, corelată cu parametri precum oxigenul dizolvat, pH-ul, temperatura potențialul redox, permite diagnosticarea proceselor dominante de transformare a azotului și a presiunilor antropice asupra corpurilor de apă.

De menționat că, raportul dintre N-NH_4^+ și N-NO_3^- influențează biodiversitatea și funcționarea ecosistemelor acvatice prin ceea că concentrațiile ridicate a ionilor de amoniu pot duce la eutrofizare, scăzând concentrațiile de oxigen dizolvat și afectând speciile acvatice sensibile iar prezența nitraților poate contribui la acidifierea apelor și la eutrofizare, având efecte negative asupra biodiversității acvatice.

Analiza comparativă a datelor primare din fl. Nistru a arătat că din totalul observațiilor, în aproximativ 9,5% dintre stațiile monitorizate au prezentat concentrații de ioni de amoniu mai mari decât cele de ioni de nitrat. Această situație sugerează condiții predominant reductive sau influențe antropice punctuale, în special în zonele unde aportul de materie organică proaspătă favorizează procesele de amonificare în detrimental nitrificării (Fig. 4.1.32). Aceste date subliniază importanța evaluării simultane a tuturor formelor minerale de azot pentru a înțelege complexitatea proceselor biogeochimice care reglementează disponibilitatea azotului în ecosistemele acvatice și pentru a estima riscul potențial de eutrofizare în diferite segmente ale sistemului hidrologic.

Pe ansamblu, analiza datelor au arătat că frecvență mai mare a depășirilor conținutului ionilor de amoniu față de ionii de nitrat au fost în lunile calde, de vară și toamnă, în timp ce în lunile reci au predominat nitrații. Cele

mai multe cazuri au fost înregistrate în anii 2018 și 2022. Aceasta sugerează că transformările biogeochimice ale azotului și condițiile locale favorizează acumularea ionilor de amoniu în perioadele cu temperaturi mai ridicate.

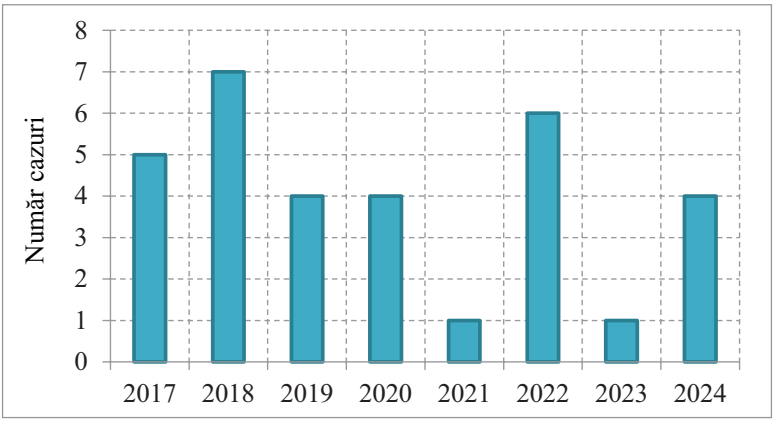


Fig. 4.1.32. Frecvența cazurilor în care conținutul ionilor de amoniu ($N\text{-}NH_4^+$) depășește conținutul ionilor de nitrat ($N\text{-}NO_3^-$), în fl. Nistru

În fluviul Nistru au fost identificate stațiile: Soroca, Camenca, Goieni, Cocieri, Varnița, Vadul-lui-Vodă, Sucleia, Palanca, indicând prezența unor fenomene locale de acumulare a ionilor de amoniu (Fig. 4.1.33.).

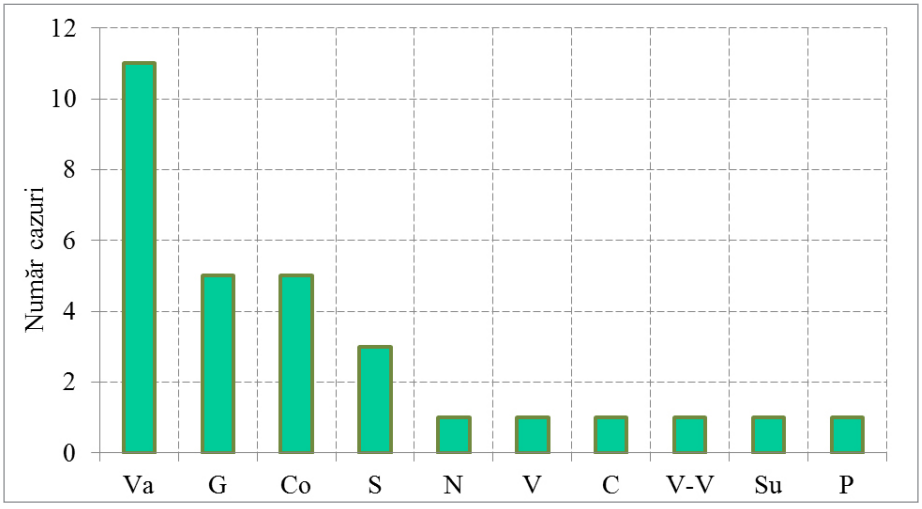


Fig. 4.1.33. Frecvența cazurilor în care conținutul ionilor de amoniu ($N\text{-}NH_4^+$) depășește conținutul ionilor de nitrat ($N\text{-}NO_3^-$), pe stații în fl. Nistru, 2016-2024

Stația de colectare, Varnița domină la numărul de cazuri când conținutul ionilor de amoniu este mai mare decât cel al nitraților ($N\text{-}NH_4^+ > N\text{-}NO_3^-$), urmată de Goieni, Cocieri și Soroca.

În râul Prut, au fost depistate mai multe cazuri comparativ cu fl. Nistru, când conținutul ionilor de amoniu este mai mare decât cel al nitraților. Numărul cazurilor au alcătuit 20,5 % din totalul set de date. În ansamblu cele mai multe cazuri au fost înregistrate în 2017, sugerând apariția mai multor cazuri în care ionii de amoniu au avut valori mai mari decât nitratul, posibil datorită aporturilor punctuale de amoniu (Fig. 4.1.34).

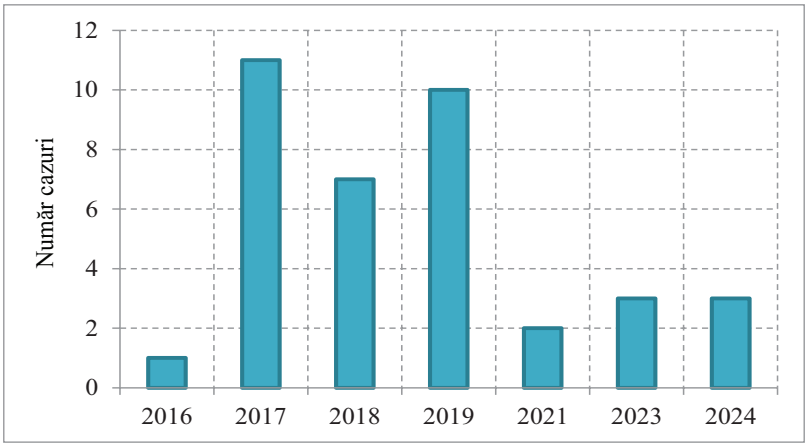


Fig. 4.1.34. Frecvența cazurilor în care conținutul ionilor de amoniu ($N\text{-}NH_4^+$) depășește conținutul ionilor de nitrat ($N\text{-}NO_3^-$), r. Prut

Dominanța conținutului ionilor de amoniu asupra celui nitrat în râul Prut este prezentă pe toate stațiile analizate. Stațiile Giurgiulești și Sculeni au prezentat cele mai frecvente cazuri, indicând influențe locale de acumulare a ionilor de amoniu (Fig. 4.1.35).

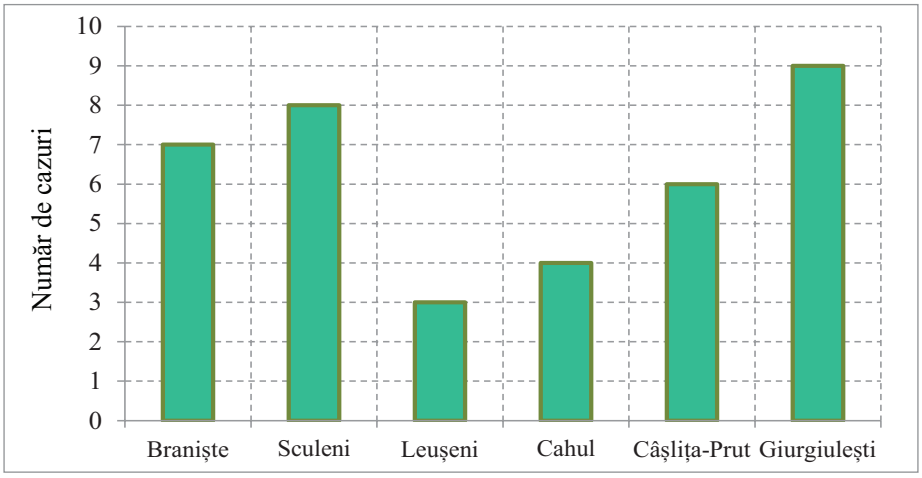


Fig. 4.1.35. Frecvența cazurilor în care conținutul ionilor de amoniu ($N\text{-}NH_4^+$) depășește conținutul ionilor de nitrat ($N\text{-}NO_3^-$), pe stații în r. Prut, 2016-2024

Azotul total. Azotul organic. Importanța raportului Nmin/Norg în funcționarea ecositemelor acvatice

Azotul organic reprezintă fracția de azot integrată în structura compușilor organici, precum proteinele, polipeptidele, aminoacizii, aminele ș.a. În mod predominant, acești compuși ajung în mediul acvatic prin procesele de pieire și degradare a organismelor acvatice, care eliberează treptat substanțele azotate în urma descompunerii. O sursă suplimentară o constituie substanțele organice azotate eliminate ca produse metabolice în timpul activităților vitale ale hidrobionților, contribuind astfel la circuitul azotului în ecosistemele acvatice.

Azotul total este definit ca fiind rezultatul cumulării fracțiilor de azot mineral și azot organic prezente în apă. Valorile acestora, împreună cu raportul dintre cele două forme, constituie unul din indicatorii pentru evaluarea stării generale a ecosistemelor acvatice. Analiza acestor parametri oferă informații relevante nu doar despre echilibrul structural și funcțional al ecosistemului, ci și despre intensitatea și direcția proceselor de migrație a substanțelor nutritive și de transfer al energiei în mediul acvatic. Totodată, acești indicatori permit estimarea balanței dintre procesele de producție primară și cele de descompunere a materiei organice, precum și aprecierea gradului de eutrofizare al ecosistemelor acvatice studiate [281, 283].

Raportul Norg/Nmin este un indicator important al stării ecositemelor acvatice, reflectând:

1. echilibrul disponibilității nutriționale și producției primare – azotul mineral (Nmin), tipic sub formă de NH_4^+ (amoniu), constituie o formă de azot biodisponibilă imediat, fără necesitatea unui consum energetic per reductiv [153]. Acest contrast cu azotul organic, care necesită mineralizare înainte de a fi disponibil, poziționează raportul Nmin/Norg ca un indicator esențial al potențialului de producție primară regenerată în ecosistemul acvatic;
2. reciclarea azotului și sustenabilității ciclului biogeochimic al azotului – raportul reflectă balanța dinamică între transformările azotului organic în azot mineral (mineralizare/amonificare) și reîncorporarea acestuia în compuși organici (immobilizare). Un raport mic (Nmin/Norg < 1) sugerează predominanța formelor organice, indicative pentru un proces de imobilizare, în timp ce un raport ridicat (Nmin/Norg > 1) semnalează capacitate sporită de mineralizare și disponibilitate rapidă a azotului nutritiv;
3. prognosticul eutrofizării și al riscurilor ecologice – raportul Nmin/Norg > 1 semnalează un surplus de azot fotosintetic activ, predispunând ecosistemul la eutrofizare, proliferări algale, scădere a oxigenului dizolvat și potențiale zone hipoxice – un fenomen observat cel mai frecvent când azotul este factor limitativ al productivității primare;

4. indicator al reciclării azotului și sustenabilității ciclului biogochimic al azotului – reflectă echilibrul între transformările interne (reutilizarea azotului) și acumularea în forme organice stabile.

În contextul gestionării ecosistemelor, monitorizarea acestui raport permite luarea de măsuri preventive, precum reducerea aporturilor antropice de azot mineral și stimularea proceselor naturale de reciclare biologică.

Nmin/Norg	**Interpretare ecologică**
> 1 -	dominanță de azot mineral – disponibilitate rapidă, risc eutrofic crescut
≈ 1 -	echilibru între formele azotate
< 1 -	dominanță organică – acumulare în biomasa/sedimente, potențial de ciclu lent

Pe baza datelor analizate, dinamica multianuală a conținutului de azot total (Ntot) în fluviul Nistru evidențiază transformări semnificative de-a lungul ultimelor patru decenii, reflectând atât modificările survenite în regimul hidrologic și în utilizarea terenurilor, cât și evoluțiile socio-economice și tehnologice din bazinul hidrografic.

În perioada anilor 1981–1985, media concentrațiilor de Ntot a fost aproximativ 3,041 mg/l, valori care pot fi considerate moderate spre ridicate pentru un ecosistem acvatic fluvial. Acest nivel este specific epocii caracterizate printr-o agricultură intensivă, cu utilizarea masivă a îngrășămintelor chimice și organice. Totuși, în această etapă încărcarea cu azot a apelor a fost menținută constantă, indicând un echilibru relativ între sursele de aport de nutrienți și procesele naturale de auepurare. Perioda anilor 1986-1992 a înregistrat o creștere a mediei la 3,454 mg/l, ceea ce reprezintă o majorare de circa 13,6% față de perioada precedentă. În acest context, fluviul Nistru prezenta un aport ridicat de forme minerale și organice ale azotului, iar capacitatea de autoepurare era probabil depășită în anumite perioade ale anului, ceea ce a dus la menținerea unor concentrații ridicate, creând premisele apariției fenomenelor de înflorire a apei.

Perioada anilor 2009-2015 s-a observat o variabilitate accentuată a concentrațiilor, dar cu o tendință generală de scădere față de nivelurile din anii ’80-’90.

În perioada de cercetare, 2016-2024 apa fluviului Nistru s-a caracterizat cu un conținut mediu de Ntot de cca 2,81 mg/l, care a fost aproape cu 19% mai mică decât media anilor ’90. Doar anul 2018 s-a remarcat printr-un vârf izolat de 3,68 mg/l, depășind peste media anilor ’80 și ’90, iar anul 2022 a înregistrat o valoare apropiată de media anilor ’80 (Fig. 4.1.36).

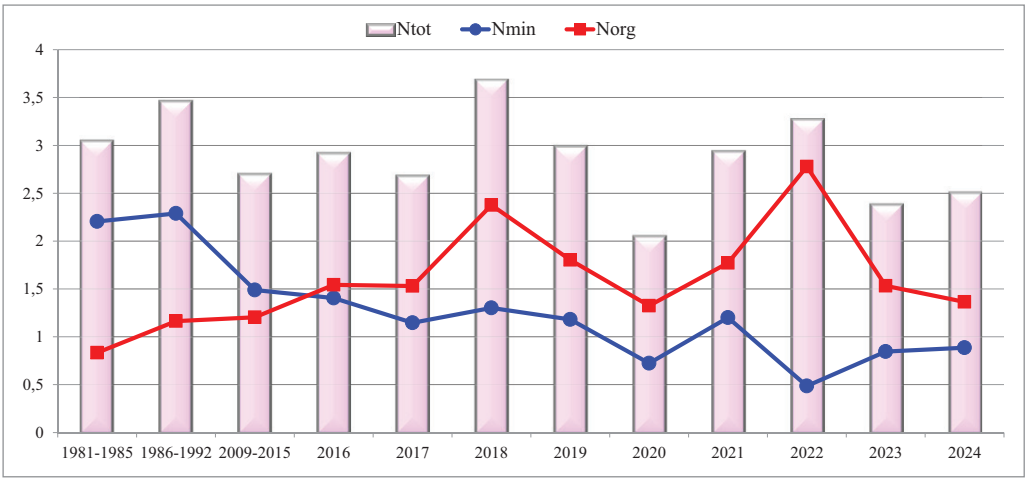


Fig. 4.1.36. Dinamica multianuală a conţinutului de azot total (Ntot) în fl. Nistru, mg/l

Astfel, chiar dacă tendința generală din ultimele două decenii indică o ameliorare a calității apei sub aspectul azotului total, persistența unor epizoade cu concentrații ridicate confirmă vulnerabilitatea ecosistemului acvatic al fluviului Nistru la presiuni antropice și la variațiile climatice, favorizând apariția și intensificarea proceselor de eutrofizare.

Evoluția multianuală a raportului dintre azotul mineral (Nmin) și azotul organic (Norg) în fluviul Nistru reflectă transformări semnificative în structura chimică a azotului total (Ntot), cu implicații directe asupra proceselor biogeochimice și a stării trofice a ecosistemului (Fig. 4.1.37).

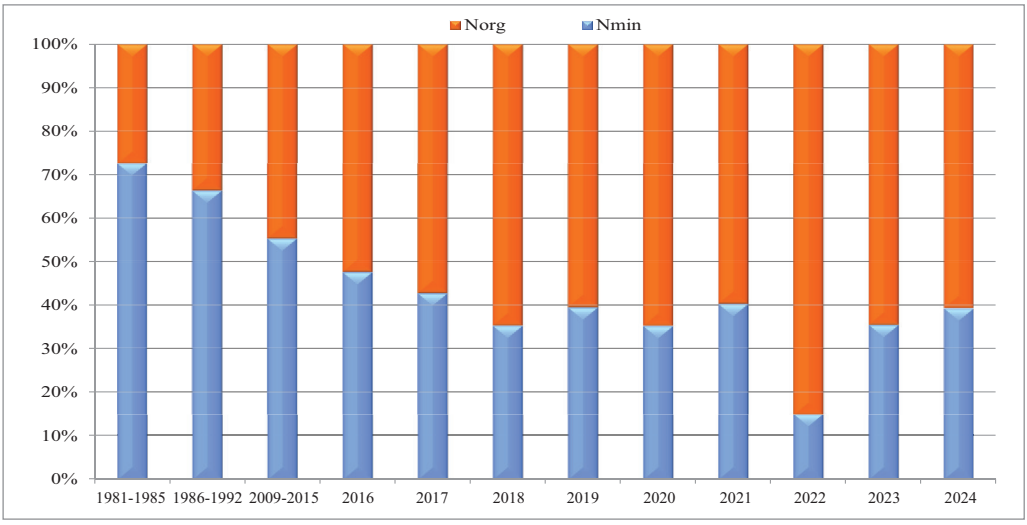


Fig. 4.1.37. Coraportul dintre valoarea medie a conținutului de azot mineral (Nmin) și azot organic (Norg) în fl. Nistru

În perioada 1981–1992, azotul mineral domina compoziția azotului total, reprezentând între 66% și 73% din concentrațiile medii multianuale. Raportul Nmin/Norg a fost ridicat (≈ 1,97–2,65), indicând o predominanță a formelor minerale (N-NH_4^+, N-NO_2^-, N-NO_3^-) față de cele organice. În intervalul 2009–2015, s-a observat o reducere progresivă a ponderii azotului mineral (≈55% din Ntot), iar raportul Nmin/Norg scade la 1,24. Această tendință sugerează o diminuare a încărcării cu forme minerale, posibil legată de reducerea utilizării îngrășămintelor chimice. În același timp, crește relativ contribuția azotului organic (Norg), provenit atât din surse externe (scurgeri difuze, materie organică în suspensie), cât și din procese interne de mineralizare incompletă. Începând cu anul 2016, balanța se inversează: azotul organic devine componenta dominantă, depășind 50% din Ntot în următorii ani. Raportul Nmin/Norg scade sub 1, atingând valori minime în 2022 (0,17), când azotul organic reprezenta 85% din total. Această schimbare structurală reflectă o intensificare a aportului de materie organică azotată, provenită din resturi vegetale, activitate fitoplanctonică ridicată și aport alohton de origine terestră și procese interne de mineralizare incompletă. Situația din anul 2018 este deosebită: deși s-a înregistrat un vârf al azotului total (3,68 mg/l), structura este dominată de Norg (≈65%), ceea ce indică un episod de îmbogățire organică masivă, cu potențial de eutrofizare accentuată. În ultimii 5 ani (2020-2024), azotul organic rămâne dominant (60-85%), iar ponderea azotului mineral s-a menținut la un nivel relativ scăzut (15-40%) (Tab.4.1.10).

Tabelul 4.1.10. Raportul Nmin/Norg în fl Nistru, în baza valorilor medii anuale

fl. Nistru	
Perioadă	Nmin/Norg
1981-1985	≈ 2,65
1986–1992	≈ 1,97
2009–2015	≈ 1,24
2016	≈ 0,91
2017	≈ 0,75
2018	≈ 0,55
2019	≈ 0,65
2020	≈ 0,55
2021	≈ 0,68
2022	≈ 0,17
2023	≈ 0,55
2024	≈ 0,65

r. Prut	
Perioadă	Nmin/Norg
1996-2001	≈ 0,92
2009-2015	≈ 0,75
2016	≈ 1,86
2017	≈ 1,63
2018	≈1,52
2019	≈ 1,08
2020	≈ 0,24
2021	≈ 0,7
2022	≈ 0,16
2023	≈ 0,21
2024	≈ 0,8

În ansamblu, trecerea de la un sistem dominat de forme minerale (anii ’80–’90) la unul dominat de forme organice (după 2016) sugerează o schimbare în mecanismele de aport și transformare a azotului în fluviu. Această tranziție poate fi asociată cu reducerea presiunilor agricole directe, dar și cu creșterea influenței proceselor biologice interne, inclusiv mineralizarea lentă, acumularea materiei organice și ciclurile interne ale azotului, fenomene ce pot menține riscul de eutrofizare chiar în condiții de aport mineral redus.

Analiza multianuală a conținutului de azot total (Ntot) în râul Prut, pentru perioada 1996–2024, evidențiază o dinamică complexă, marcată de oscilații pronunțate și episoade distincte de creștere și scădere a concentrațiilor, sugerând o interacțiune între factori naturali și antropici. Dinamica conținutului de azot total (Ntot), pe parcursul perioadei cercetate a avut o tendință ușor descendentă, ceea ce sugerează o scădere generală a concentrațiilor totale de azot, în pofida variațiilor interanuale (Fig. 4.1.38).

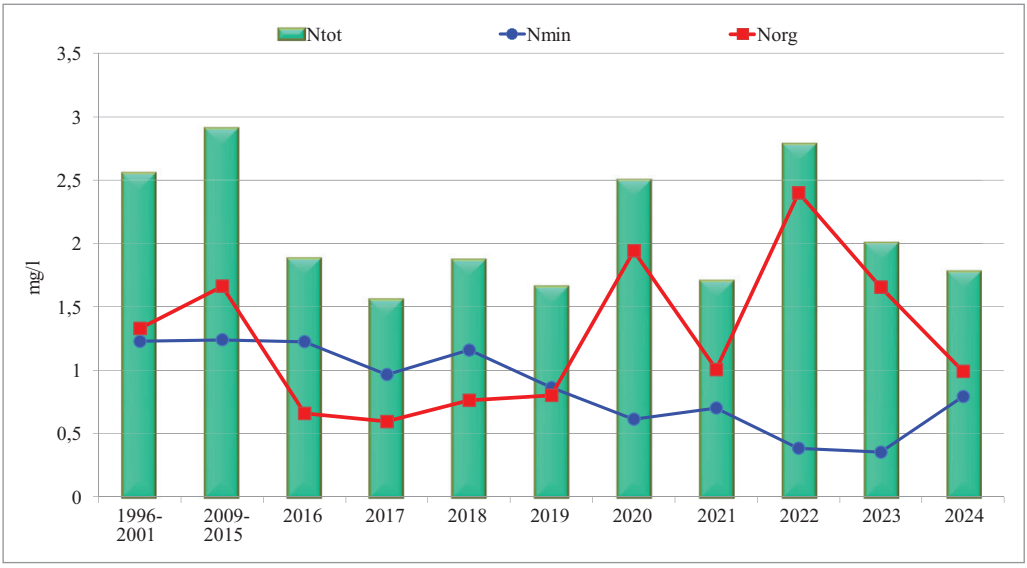


Fig. 4.1.38. Dinamica multianuală a conţinutului azotului total (Ntot) în r. Prut

În intervalul anilor 1996–2001, concentrația medie de azot total a fost de 2,553 mg/l, ceea ce poate fi interpretat ca un nivel moderat al încărcării cu nutrienți, specific unei perioade cu aporturi constante, probabil generate atât din surse difuze (scurgeri agricole, eroziune) cât și punctiforme (evacuări urbane). Perioada anilor 2009–2015 s-a remarcat printr-o creștere a concentrației la 2,904 mg/l, indicând o intensificare a proceselor de aport de nutrienți. Aceasta ar putea fi corelată cu creșterea activităților agricole și a fertilizării chimice, precum și cu posibile episoade hidrologice favorabile transportului de nutrienți din bazinul hidrografic.

În anii 2016–2019, s-a înregistrat o scădere progresivă a Ntot, de la 1,880 mg/l în 2016 la 1,556 mg/l în 2017 și 1,660 mg/l în 2019. Această reducere poate fi asociată cu o diluție sporită în perioade cu debite mai mari, cu măsuri de reducere a poluării sau cu schimbări în regimul de utilizare a terenurilor. Anul 2020 a marcat o creștere bruscă la 2,498 mg/l. Următorul an, 2021, a adus o nouă scădere la 1,703 mg/l, ceea ce poate indica revenirea la un regim hidrologic mai stabil și reducerea fluxurilor de nutrienți. În anul 2022 s-a produs un nou maxim de 2,780 mg/l, ce ar putea fi corelat cu evenimente hidrologice extreme sau cu creșterea aporturilor din surse agricole. Acest vârf este urmat de o scădere în 2023 (2,006 mg/l) și o reducere suplimentară în 2024 (1,779 mg/l), ceea ce indică din nou un ciclu de variație cu amplitudine mare.

În ansamblu, dinamica azotului total (Ntot) pe parcursul perioadei analizate nu a prezentat o tendință liniară clară de creștere sau scădere, ci mai degrabă o fluctuație ciclică, influențată de:

- factori hidrologici (precipitații, viituri, secete) care determină transportul și diluția azotului;
- surse antropice (fertilizare agricolă, ape uzate, modificări de utilizare a terenurilor) care afectează aporturile de nutrienți;
- procese naturale din ecosistemul acvatic (asimilare de către vegetație, denitrificare, sedimentare) ce modulează concentrațiile în apă.

Pe termen lung, această variabilitate ridicată sugerează că starea trofică a râului Prut este sensibilă la schimbările de mediu și la activitățile umane, iar episoadele cu valori ridicate de Ntot reprezintă potențiale riscuri pentru eutrofizarea ecosistemului acvatic.

Analiza comparativă a dinamicii azotului organic (Norg) și a azotului total (Ntot) pe intervalul 1996–2024 a evidențiat o serie de particularități semnificative din punct de vedere hidrochimic și biogeochimic. Coeficientul de corelație Pearson de 0,79 dintre Norg și Ntot confirmă faptul că variațiile concentrației de azot total sunt determinate în mare măsură de fluctuațiile formei organice. Această corelație pozitivă puternică reflectă contribuția constantă și majoritară a Norg la structura azotului total, ceea ce poate fi explicat prin aportul substanțelor organice din surse alogene (spălări de pe terenuri agricole, materie organică din afluenți) și procesele interne de producție primară și descompunere a biomasei în apele râului.

În contrast, corelația aproape nulă dintre Nmin și Ntot (r = -0,015) indică faptul că azotul mineral nu reprezintă un determinant direct al variațiilor azotului total, ceea ce sugerează o variabilitate controlată de factori hidrologici, procese biologice sezoniere și condiții trofice. Practic, în perioadele cu concentrații ridicate de Ntot, aportul de Nmin poate fi redus, ceea ce denotă o posibilă intensificare a proceselor de imobilizare a azotului mineral în biomasa acvatică sau transformarea acestuia în forme organice.

Analiza corelației negative moderate dintre Norg și Nmin (r = -0,56) evidențiază o relație inversă între aceste două forme de azot. Acest fenomen poate fi interpretat ca rezultatul transformărilor reciproce dintre formele organice și minerale, prin procese precum mineralizarea materiei organice (care crește Nmin în detrimentul Norg) sau asimilarea azotului mineral de către fitoplancton și bacterii heterotrofe (care reduce Nmin și crește Norg).

La fel, a fost analizat și calculat procentual raportul dintre azotul mineral (Nmin) și azot organic (Norg) în r. Prut pentru perioada cercetată (Fig. 4.1.39).

Analiza procentuală a datelor au indicat că în perioada anilor 1996-2001, distribuția azotului între formele minerale și organice a fost relativ echilibrată, cu Nmin reprezentând aproximativ 48% din total și Norg 52%, ceea ce sugerează un echilibru relativ stabil între azotul disponibil direct pentru organisme și cel stocat în materie organică.

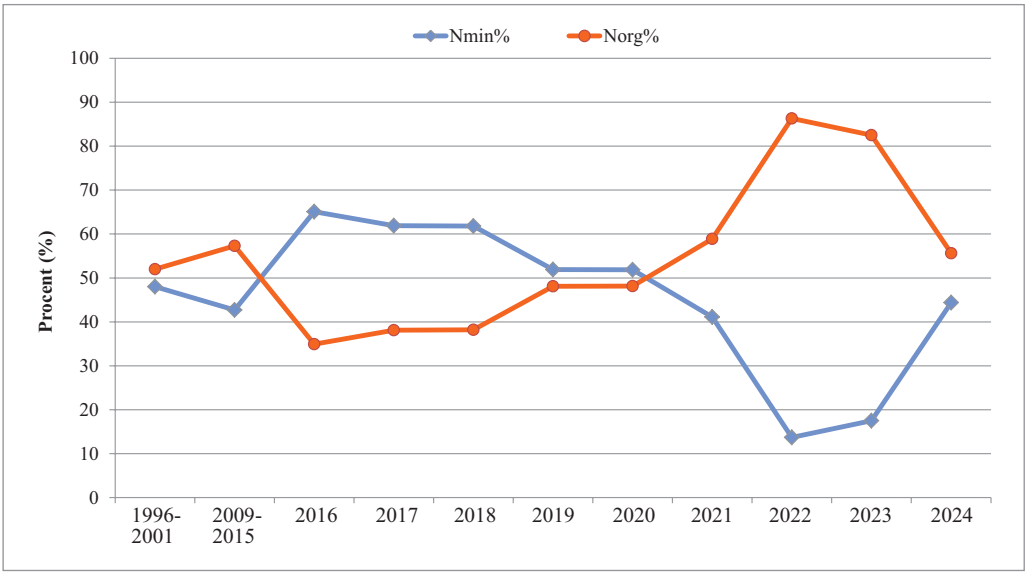


Fig. 4.1.39. Coraportul Nmin / Norg, r. Prut, %

În intervalul 2009-2015, Nmin a scăzut la 42,7%, iar Norg a crescut la 57,3%, indicând o ușoară predominanță a formei organice, posibil datorită acumulării de materie organice sau a unei scăderi a aportului de azot mineral. Anii 2016-2018 au prezentat o schimbare semnificativă, o dominare clară a Nmin, între 61,8% și 65,1%, ceea ce indică o intensificare a proceselor de mineralizare sau o posibilă influență antropică prin aport de forme minerale (fertilizanți, ape uzate). În această perioadă, Norg a scăzut la 34,9-38,2%, confirmand prevalența fracției minerale. Această predominanță a Nmin sugerează o disponibilitate crescută a zotului pentru procesele biologice active, cum ar fi creșterea algelor și activitatea bacteriană. Anii 2019-2020 au marcat

o echilibrare a raportului, cu valori apropiate (aproximativ 52% Nmin și 48% Norg), ceea ce putea reflecta condiții hidrologice și biogeochimice favorabile unei stabilități între mineralizare și aport de materie organică. Începând cu anul 2021, s-a observat o schimbare de tendință, cu accentuarea ponderii de Norg (58,9%) și reducerea de Nmin 41,1 %. Această evoluție devine mult mai evidentă în 2022-2023, când Norg a atins valori foarte ridicate (82,5-86,3%), în timp ce Nmin a scăzut la minime istorice (13,7-17,5%). Această inversare sugerează fie o creștere semnificativă a aportului de substanță organică, fie o reducere a surselor de compuși minerali. În 2024, s-a observat o revenire către echilibru, Nmin fiind 44,4%, iar Norg 55,6%, sugerând restabilirea unei proporții mai normale între formele azotului, însă ponderea compușilor organici rămâne, totuși, dominantă (Fig. 4.1.39).

Aceste variații evidențiază dinamica ciclului biogeochimic al azotului în ecositem, influențată de factori precum aporturile antropice, mineralizarea materiei organice, condițiile hidrologice și activitatea microbiană.

4.2. Dinamica multianuală, sezonieră a compușilor de fosfor în fluviul Nistru și râul Prut (fosfor mineral, fosfor organic, fosfor total)

Fosforul (P), al cărui nume derivă din grecescul *„phosphorus”* – „purtător de lumină” – este un element non-metal, situat alături de azot în grupa a V-ea a Sistemului Periodic, având numărul atomic 15 şi masă atomică aproximativ 30,97. Conţinutul lui în scoarţa terestră alcătuieşte $8x10^{-2}$ %, fiind astfel plasat pe locul al 11-lea dintre toate elementele scoarţei terestre [77]. Cu toate acestea, în rocile ce alcătuiesc scoarţa terestră, conţinutul lui alcătuieşte 0,01%, de aceea geochimic este considerat un oligoelement.

Fosforul – element esenţial fiecărei celule vii şi prin urmare prezenţa fosforului în celule determină existenţa organismelor vii. În fluidele din celulele țesuturilor vii, fosforul, este sub formă de ion fosfat (PO_4^{3-}), unul dintre cei mai importanți constituienți minerali pentru activitatea celulară. În organismele vii compușii fosforului au două roluri importante: în primul rând, servesc ca componenți structurali de bază a scheletului, a membranelor celulare și a acizilor nucleici şi în al doilea – rol de acumulare și transportare a energiei [34, 172].

La fel ca azotul, importanţa fosforului se datorează rolului său esențial în calitate de nutrient fundamental pentru organismele vii. În ecosistemele acvatice, fosforul, prezent predominant sub forma de ioni fosfat, constituie condiţia necesară servind ca mediu nutritiv pentru microorganisme. Aceste comunități microbiene, care ocupă poziția de bază în rețelele trofice, determină în mod direct nivelul, stabilitatea și funcționalitatea ecosistemelor acvatice.

Elementele biogene din apă fiind utilizate de producătorii primari sunt transformate în biomasa producției primare, conform schemei (Fig. 4.2.1). Astfel, prin descompunerea corpului hidrobionţilor, elementele biogene ajung din nou în apă fie sub formă anorganică, fie sub formă organică. Cercetările au arătat că, după moartea fitoplanclonului 20-25% din cantitatea totală de fosfor revine în apă sub forma anorganică, iar 30-40% sub formă organică [165, 300].

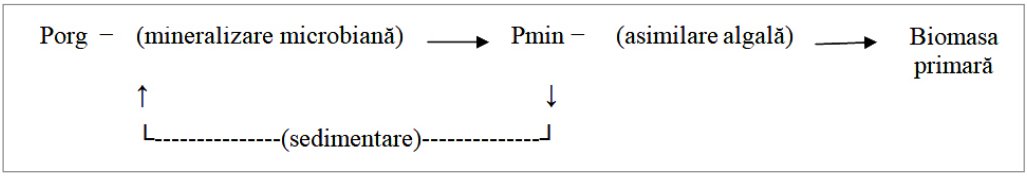


Fig. 4.2.1. Reprezentare schematică a transformărilor interne de fosfor

Ca şi în cazul azotului, factorul principal ce determină concentraţia fosforului în apă este pe de o parte schimbul dintre forma organică şi anorganică şi activitatea vitală a organismelor vii de cealaltă parte. Dintre toate elementele nutriţiei minerale a plantelor, fosforul, este cel mai deficitar în natură. Importanţa fosforului ca factor inhibitor în înmulţirea organismelor vii în natură este legat nu numai de rolul lui biologic important dar și de aceea că în comparație cu alte elemente el se întâlneşte destul de rar [327]. Fiind un element biogenic important, fosforul, deseori devine factorul de limitare a productivităţii ecosistemului acvatic. Astfel, el devine un indice important al stării trofice a intregului ecosistem acvatic.

Aşa ca şi pentru azot, schimbul între formele anorganice ale fosforului pe de o parte, şi organismele vii pe de altă parte, reprezintă factorul de bază ce-i determină conţinutul lui în apă, realizat la rândul său prin două procese importante opuse – fotosinteza şi descompunerea compuşilor organici. Ionii de fosfat sunt intens utilizaţi de către fitoplancton, fitobentos şi macrofite. Iar în procesul activităţii vitale a biotei şi a destrucţiei compuşilor organici cea mai mare parte de fosfaţi utilizaţi de hidrobionţi se reîntorc în stratul de apă [334].

Deoarece conţinutul fosforului depinde de raportul dintre intensitatea proceselor de fotosinteză a producției primare şi descompunerea compuşilor organici, conţinutul lui este supus unei dinamici sezoniere cu concentraţii minime în perioada de primăvară şi vară şi maximale în perioada de toamnă. Primăvara, fosforul mineral practic absolut este consumat de către fitoplancton, în stratul de apă rămâne şi predomină fosforul organic, a cărui conţinut s-a micşorat în comparaţie cu cel din iarnă.

Printre elementele nutritive esențiale pentru ecosistemele acvatice, precum azotul și siliciul, fosforul joacă un rol determinant în stabilirea statutului trofic al ecosistemului. Concentrația sa în apă controlează direct rata de

creștere și dezvoltare a vegetației acvatice și a hidrobionților, fiind adesea factorul limitativ în procesele de producție primară. Astfel, fosforul influențează echilibrul ecologic, dinamica populațiilor de organisme autotrofe și heterotrofe.

Raportul Pmin/Porg în ecosistemele acvatice este un indicator al disponibilității fosforului mineral versus cel organic și poate fi interpretat ca măsură a potențialului de eutrofizare. Fosforul mineral (Pmin), aflat în forme dizolvate anorganice, este imediat biodisponibil pentru fitoplancton și, prin urmare, un factor cheie în declanșarea proceselor de eutrofizare. Fosforul organic (Porg) reprezintă fracția legată în compuși organici, necesitând procese microbiene de mineralizare pentru a deveni utilizabil.

Valorile acestui raport sunt utilizate ca indicatori ecologici interpretați în hidrochimie și ecologia apelor, iar pregurile se bazează pe relația dintre disponibilitatea fosforului mineral (imediat utilizabil) și fosforul organic (rezervor latent) [73, 265].

Pragurile <1, ≈1 și >1 sunt interpretări operaționale utilizate în studii de hidrochimie pentru a descrie starea trofică și potențialul de eutrofizare, clasifică starea ecosistemelor:

- **Pmin/Porg <1** reflectă dominanța fosforului organic, disponibilitatea imediată este redusă, dar există un rezervor de nutrienți; ecosistemul este relativ stabil trofic cu un potențial de autoreglare;
- **Pmin/Porg ≈1** sugerează echilibrul între formele minerale și organice de fosfor, între surse și procese interne, corespunde unei dinamici relativ optime a ciclului fosforului, sistem funcțional;
- **Pmin/Porg >1** indică dominanța fosforului mineral, disponibilitate mare imediată pentru fitoplancton, un potențial crescut de eutrofizare și înflorire algală datorită accesibilității rapide a fosforului pentru comunitățile autotrofe.

Dinamica multianuală a Pmin, Porg și Ptot în fluviul Nistru

Analiza observaţiilor multianuale a conţinutului de fosfor precum şi a coraportului dintre forma lui minerală şi cea organică în fluviul Nistru arată că pe parcursul anilor s-au produs modificări semnificative datorită impactului antropic în bazinul său hidrografic. Conţinutul sporit al fosforului în fl. Nistru în perioada anilor 1980-1990 a fost determinat de maximul utilizării îngrăşămintelor fosfatice, ce a corespuns cu cea mai intensă perioada de dezvoltare a agriculturii, inclusiv a chimizării structurilor industriale.

Analiza datelor multianuale pentru perioada 1981–2024 a evidențiat o variabilitate semnificativă a concentrațiilor de fosfor mineral (Pmin), fosfor organic (Porg) și fosfor total (Ptot), reflectând schimbările condițiilor hidrologice și a gradului de impact antropic asupra ecosistemului acvatic (Fig. 4.2.2).

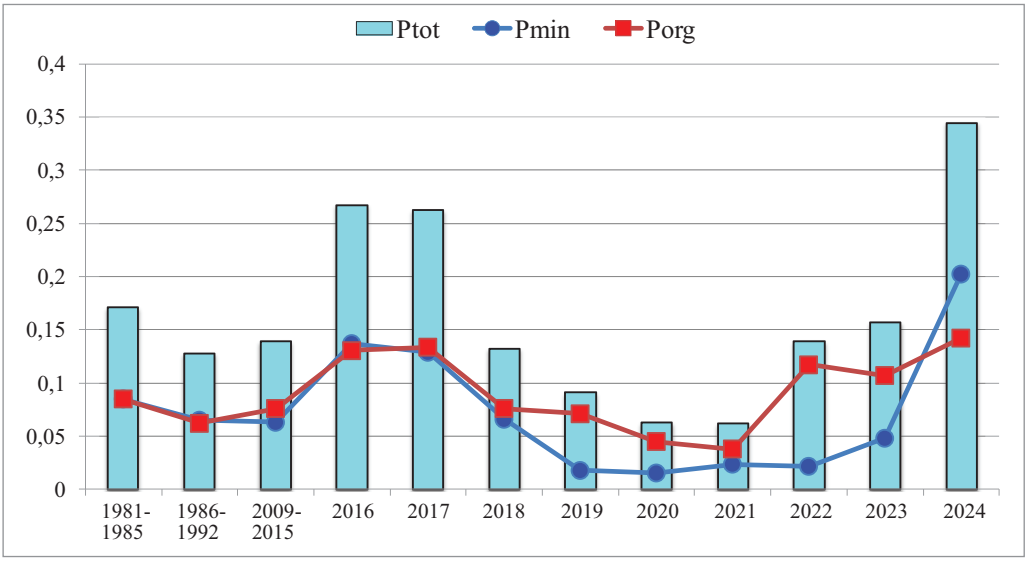


Fig. 4.2.2. Dinamica multianuală a conţinutului de fosfor mineral (Pmin), organic (Porg) și total (Ptot) în apa fl. Nistru, mgP/l

În perioada anilor 1981–1992, valorile Ptot au fost moderate (0,128–0,171 mg/l), cu o tendință generală de scădere treptată a Ptot, iar structura internă a acestuia a arătat un echilibru între Pmin și Porg, fiecare reprezentând aproximativ 50% din fosforul total. Raportul Pmin/Porg a fost aproape unitar (0,99–1,05), sugerând o stabilitate trofică a ecosistemului.

În perioada 2009–2015, Ptot a avut o valoare medie de 0,14 mg/l, similară perioadelor anterioare, dar cu o ușoară creștere a proporției fosforului organic (54,7% Porg vs. 45,3% Pmin). Trebuie menționat faptul că atât anul 2012, cât și anul 2015 au fost caracterizați drept cei mai secetoși din intervalul analizat, înregistrându-se debite ale apei sub 50% față de valorile medii multianuale. În aceste condiții hidrologice deficitare, impactul negativ al deversării apelor reziduale devine mult mai pronunțat, întrucât capacitatea naturală de diluție și autoepurare a ecosistemului acvatic este semnificativ redusă, ceea ce accentuează efectele poluării asupra calității apei și asupra echilibrului ecologic.

În anii 2016, 2017 au fost înregistrate maxime semnificative (0,26–0,27 mg/l Ptot), generate de o creștere concomitentă a Pmin (0,137–0,129 mg/l) și Porg (0,130–0,134 mg/l). Structura a rămas relativ echilibrată, cu un raport Pmin/Porg apropiat de 1 (Fig. 4.2.2). După anul 2016, datele indică variații bruște și dezechilibre semnificative în concentrațiile fosforului, reflectând influențe antropice majore, cum ar fi scurgerile agricole intensive, aportul de nutrienți din activități umane și intensificarea proceselor de degradare organică în mediu, care conduc la mobilizarea și redistribuirea rapidă a formelor minerale și organice de fosfor în ecosistemele acvatice.

Între anii 2018–2022, concentrațiile au scăzut semnificativ (0,062–0,139 mg/l Ptot), dar cu o dominare clară a fosforului organic (60–85% din Ptot) (Fig. 4.2.3). Raportul Pmin/Porg a coborât la valori minime (0,16–0,63), ceea ce reflectă o acumulare a compușilor organici și o scădere a disponibilității fracției minerale. În anii 2019–2021 au fost înregistrate niveluri foarte scăzute (<0,1 mg/l) a conținutului de Pmin, Porg și Ptot.

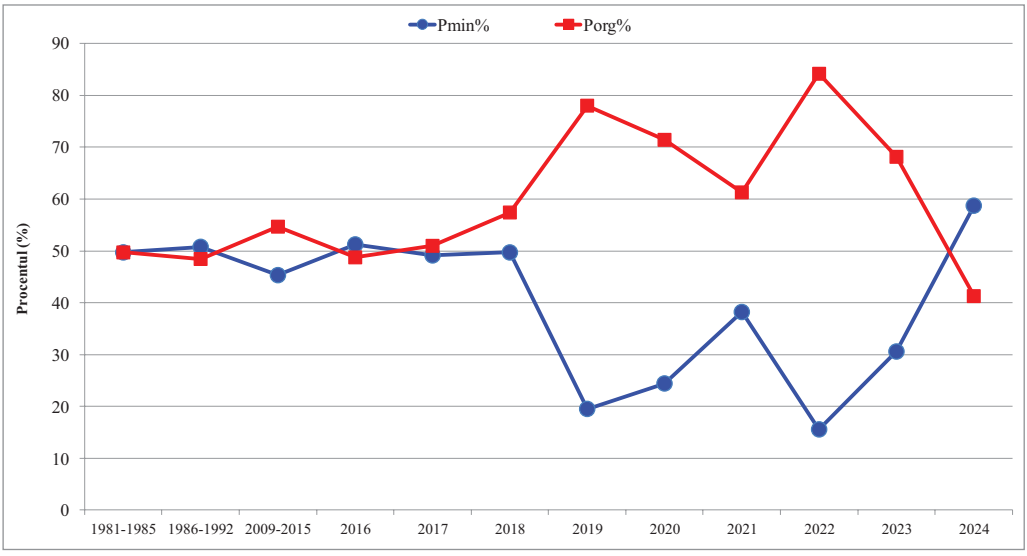


Fig. 4.2.3. Structura procentuală a Ptot (Pmin și Porg)

În anul 2024, se remarcă cel mai ridicat nivel al conținutului de fosfor total (Ptot) din întreaga perioadă analizată (0,344 mg/l), generat în principal de o creștere abruptă a Pmin (0,202 mg/l). Raportul Pmin/Porg a atins valoarea maximă (1,42), indicând o dominanță minerală evidentă (≈ 59 % din Ptot) (Fig. 4.2.4).

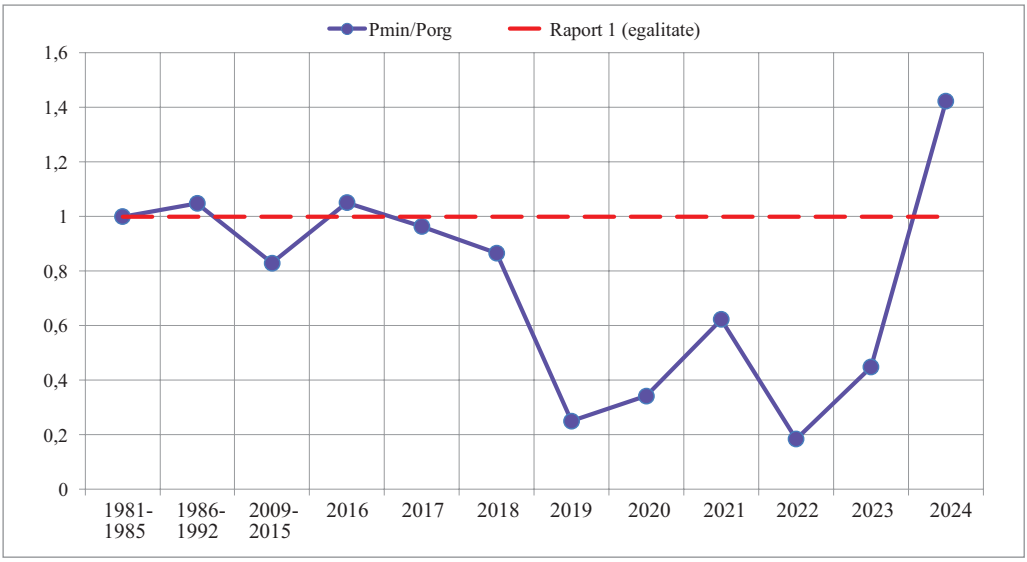


Fig. 4.2.4. Evoluția raportului Pmin/Porg, fl. Nistru

Analiza comparativă a dinamicii fosforului în ecosistemele fl. Nistru din anii ’80 -’90 ai secolului trecut [336] cu cea din ultimii ani ne mărturisește despre o poluare a ecosistemului acvatic cu compușii fosforului organic. Raportul dintre formele minerale și organice ale fosforului depinde de mai mulți factori – valorile pH-ului, consumul biochimic și chimic al oxigenului, valorile redox, indicii cantitativi ai hidrobionților.

Dinamica spațială a compușilor de fosfor prezintă variații spațiale importante, reflectând atât aporturile naturale, cât și presiunile antropice. Analiza procentuală a raportului Pmin/Porg constituie un indicator esențial pentru înțelegerea predominanței formelor minerale sau organice în diverse tronsoane de râu și a potențialului trofic al apei.

Dinamica spațială a fosforului în fl. Nistru a evidențiat o creștere progresivă a fosforului total spre aval, indicând acumularea de nutrienți pe cursul fluviului (Fig. 4.2.5).

La Naslavcea, conținutul de fosfor total, de 0,160 mgP/l a fost relativ redus, cu o dominanță clară a Porg (67,5%), cu un raport Pmin/Porg < 0,48, sugerând un sistem cu influențe naturale și cu aporturi organice predominante și procese biologice active de descompunere. Pe măsură ce fluviul traversează, tronsonul de fluviu Vălcineț – Soroca – Camenca- Vadul-lui-Vodă, valorile conținutului de fosfor total au variat între 0,120 și 0,140 mg/l, cu menținerea aceleiași tendințe: Porg a reprezentat 55–63% din conținutul de fosfor total, iar Pmin s-a situat la 37–45% (Fig. 4.2.6). Această distribuție indică o stabilitate a regimului fosforului în acest tronson, unde predomină

aporturile de origine organică. La Soroca, valorile ridicate cu predominanța Porg, pot indica descărcări urbane și aporturi de ape uzate. În lacul de acumulare Dubăsari, predominanța Porg a fost evidentă, ceea ce poate fi asociat cu aporturi de materie organică naturală și/sau poluare difuză.

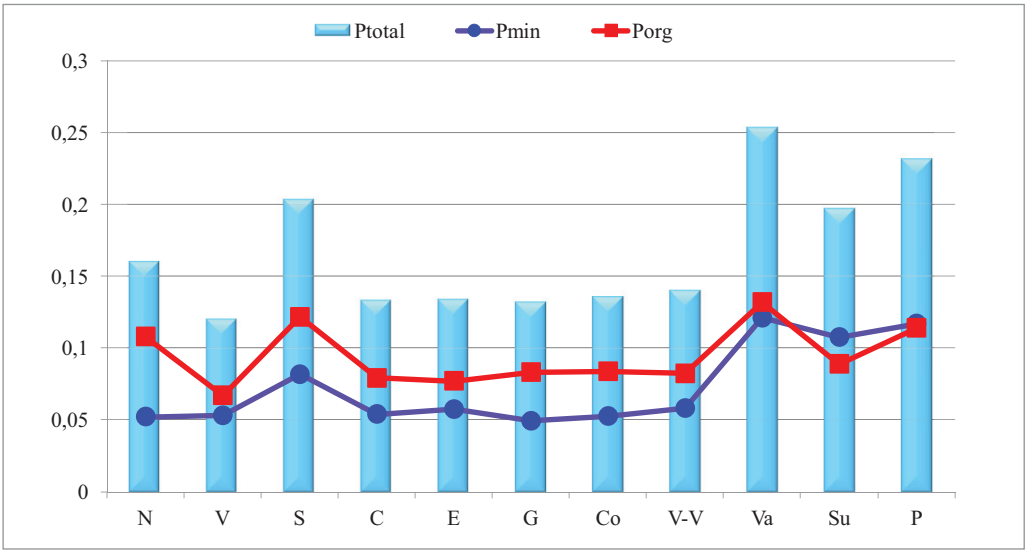


Fig. 4.2.5. Dinamica multianuală a conţinutului fosforului mineral (Pmin), organic (Porg) și total (Ptot) în apa fl. Nistru, 2016-2024, mgP/l

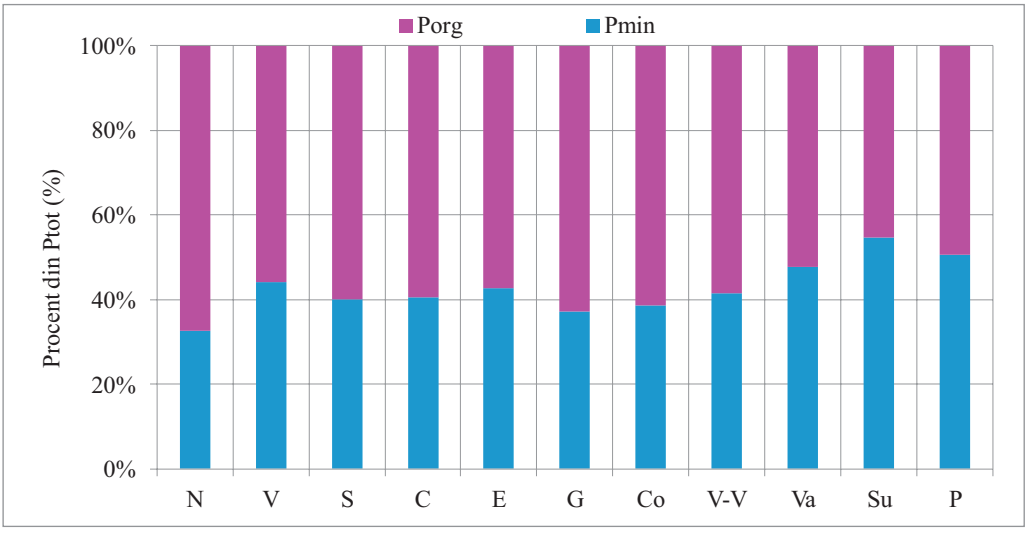


Fig. 4.2.6. Structura procentuală (Pmin:Porg), 2016-2024

În schimb, în aval apar valori crescute de fosfor total și schimbări în raportul Pmin/Porg. Valoarea maximă a conținutului de fosfor total a fost la

Varnița, de 0,253 mg/l, cea mai ridicată din întregul curs monitorizat, cu o distribuție aproape echilibrată între Pmin (47,8%) și Porg (52,2%), ceea ce arată un nivel cu potențial eutrof, datorită aporturilor antropice mai pronunțate. La Sucleia, tendința se inversează, Pmin devenind dominant (54,8%), ceea ce indică aporturi directe de fosfați minerali, probabil de natură agricolă sau urbană. La Palanca, valorile rămân foarte ridicate conținutul de Ptot de 0,231 mgP/l, cu un raport aproape egal între Pmin și Porg (Pmin/Porg = 1,03), ceea ce confirmă un amestec complex de surse (antropice și naturale). În schimb, stațiile precum Vălcineț și stațiile din lacul de acumulare Dubăsari (Erjova, Goieni, Cocieri) au prezentat concentrații reduse, sugerând o presiune trofică mai mică.

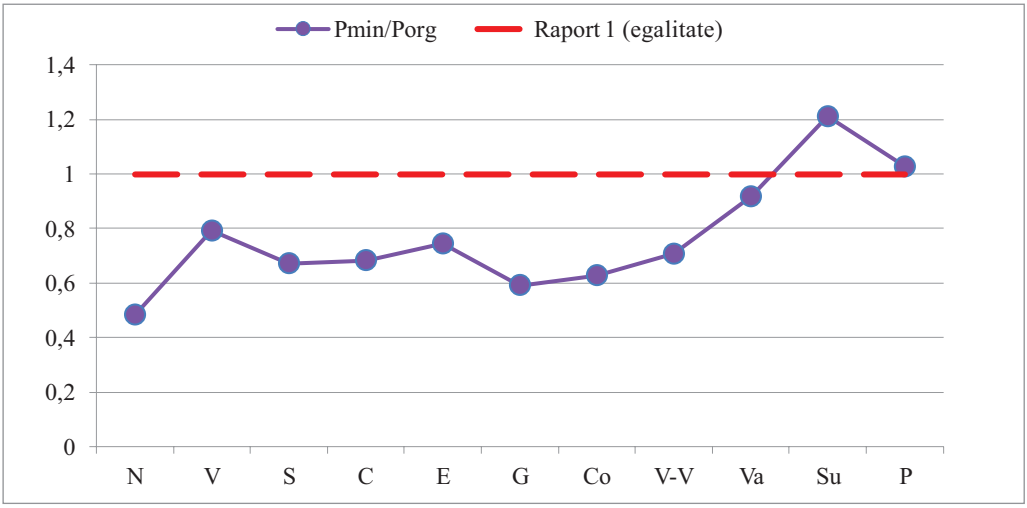


Fig. 4.2.7. Raportul Pmin/Porg, pe stații, 2016-2024

În ansamblu, raportul Pmin/Porg, rămâne subunitar în toate stațiile de monitorizare de pe fl. Nistru, confirmând predominanța formelor organice de fosfor (Fig. 4.2.7).

Dinamica sezonieră a compușilor de fosfor în fl. Nistru

Au fost analizate datele multianuale sezoniere privind conținutului de fosfor în fl. Nistru, în perioada anilor 2016–2024, împărțind în fracțiile Pmin (fosfor mineral), Porg (fosfor organic) și Ptot (fosfor total).

1. Dinamica sezonieră multianuală a fosforului mineral (Pmin) prezintă valori cu o variație evidentă între anotimpuri și ani (Fig. 4.2.8).

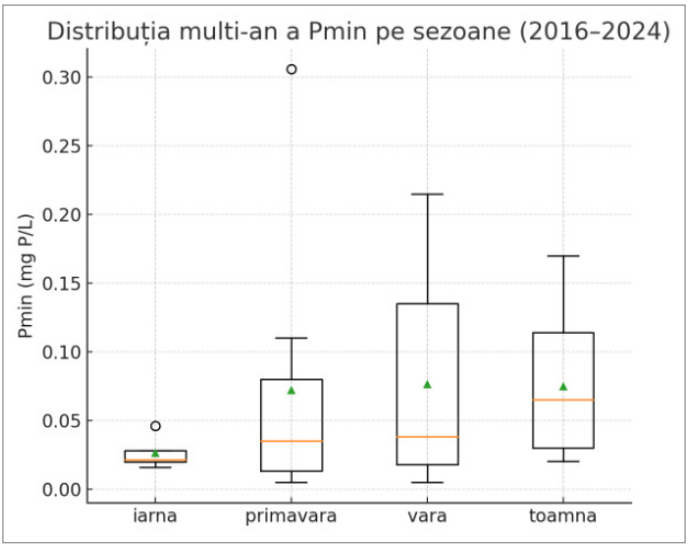


Fig. 4.2.8. Distribuția multianuală sezonieră a conținutului de fosfor mineral (Pmin), fl. Nistru, 2016-2024

În general, Pmin atinge valori mai mari în sezonul cald (primăvara și vara) și scade semnificativ iarna, ceea ce indică o reducere a disponibilității fosforului mineral din cauza scăderii temperaturii și activității biotice. De exemplu, primăvara 2020 conținutul de Pmin a avut valoare de 0,005 mgP/l, iar în anul 2024 a atins un maxim absolut de 0,306 mgP/l, de 60 de ori mai mare decât în anul 2020, sugerând aporturi antropice ce ține de fertilizarea agricolă intensă, schimbări climatice (ploi torențiale, scurgeri de suprafață) sau mai puțin poate fi mobilizarea fosforului din sedimente. În vară, Pmin a variat între 0,005 și 0,215 mgP/l (2016), indicând cea mai mare variabilitate interanuală, cu oscilații mari (Fig. 4.2.9). Valorile ridicate ale concentrațiilor de fosfor, evidențiate în special în vara anului 2016 (0,215 mgP/l) și primăvara anului 2024, pot favoriza declanșarea procesului de eutrofizare, caracterizat prin dezvoltarea excesivă a fitoplanctonului și proliferarea algelor. Acest fenomen determină reducerea transparenței apei, modificarea echilibrului trofic și scăderea concentrației oxigenului dizolvat ca urmare a intensificării respirației și a proceselor de descompunere bacteriană a biomasei algale, ceea ce poate conduce la dezechilibre majore în structura și funcționarea ecosistemului acvatic.

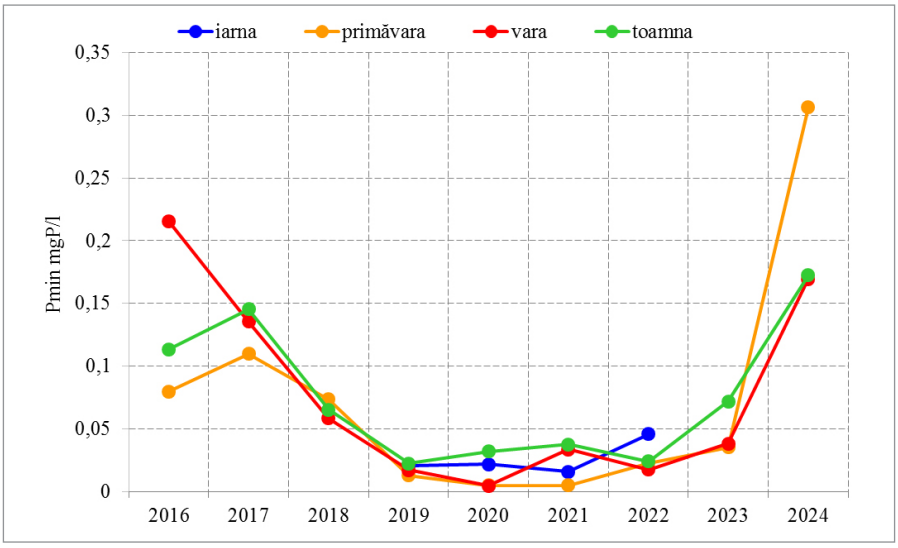


Fig. 4.2.9. Dinamica sezonieră a conținutului de fosfor mineral (Pmin) în fl. Nistru

Iar toamna valorile au fost moderate de 0,065 mgP/l – 0,145 mgP/l în 2016-2018, apoi scad la 0,02-0,04 mgP/l (2019-2021), totuși, mai mici decât primăvara și vara, reflectând interacțiuni complexe între ciclul fosforului și condițiile de mediu. În perioada de iarnă (date doar pentru anii 2019-2022), au fost cele mai reduse niveluri comparativ cu alte perioade sezoniere deoarece activitatea biologică este minimă, iar aportul antropic (îngrășăminte) este redus.

Din cele analizate, se observă clar că primăvara și vara sunt perioadele sezoniere dominante pentru aportul de Pmin**,** cu variații extreme, în timp ce iarna rămâne stabilă și redusă**.**

2. Dinamica sezonieră multianuală a fosforului organic (Porg):

Pe parcursul anilor 2016-2024, conținutul de fosfor organic în fl. Nistru a prezentat o variabilitate inter- și intra-anuală pronunțată, cu amplitudini sezoniere relativ mari. Tendința generală evidențiază faptul că, spre finalul perioadei analizate (anii 2022-2024), valorile absolute ale fosforului organic (Porg) au înregistrat o creștere mai pronunțată în sezonul de toamnă. Această evoluție poate fi asociată cu intensificarea proceselor de eutrofizare, determinată de acumularea materiei organice și descompunerea acesteia, cu efecte asupra echilibrului trofic și asupra calității și funcționalității ecosistemului acvatic.

În comparație cu conținutul de fosfor mineral, conținutul de fosfor organic a manifestat variații mai moderate (Fig. 4.2.10).

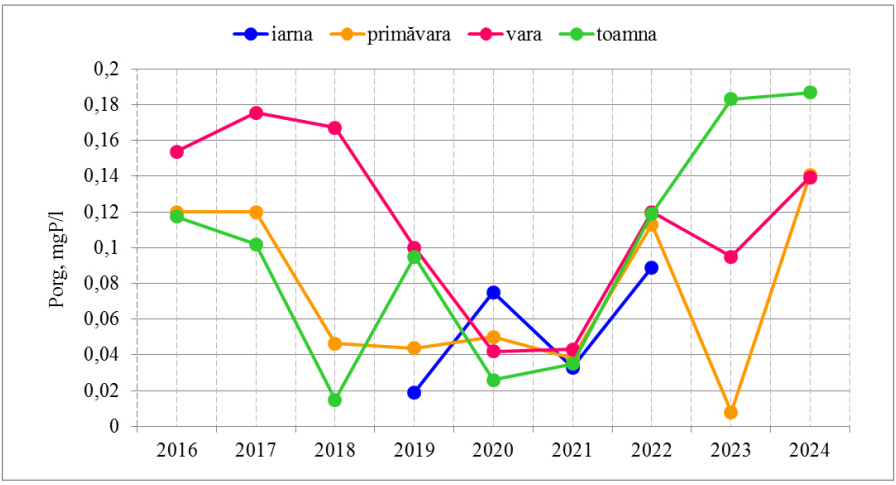


Fig. 4.2.10. Dinamica sezonieră a conținutului de fosfor organic (Porg) în fl. Nistru

În sezonul de iarnă a perioadei anilor 2019-2022, au fost niveluri reduse de fosfor organic (0,019-0,089 mgP/l), indicând o mineralizare mai scăzută și activitate biologică diminuată. În primăvară, oscilațiile au fost mari între ani, ceea ce reflectă schimbări hidrologice și biologice semnificative.

Vara, valorile au rămas constant ridicate în primii ani de studiu (0,154-0,175 mgP/l), apoi scad în 2019-2021 (0,042-0,1 mgP/l). După anul 2022 s-a observat o revenire la niveluri mai ridicate (0,12-0,139 mgP/l). Acest sezon reflectă intensitatea proceselor de producție primară și acumularea biomasei.

Toamna, dinamica este complexă, de la valori moderate în 2016-2017 (0,117-0,102 mgP/l) la maximul absolut în anul 2024 (0,19 mgP/l). Această creștere a concentrațiilor reflecă aportul sporit de materie organică provenită atât din procesele de descompunere a masei vegetale acvatice cât și din spălarea și transportul substanțelor organice din bazinul hidrografic, mecanisme care contribuie la îmbogățirea cu fosfor a ecosistemului și la stimularea proceselor eutrofice.

Perioadele sezoniere caracterizate prin concentrații sporite de fosfor organic în perioada de vară și minime în toamnă indică spre o productivitate biologică activă în perioada caldă a anului, procese intense de mineralizare și consum rapid de fosfor organic la sfârșitul sezonului și crearea condițiilor restrictive pentru acumularea materiei organice. În cazul când valorile sunt ridicate și relativ echilibrate în perioada de vară și primăvară, dar cu maxim de concentrație în perioada de toamnă sugerează o tendință spre creșterea aportului și acumulării de fosfor organic în partea finală a anului.

Interpretarea raportului multianual sezonier al Pmin/Porg în fl. Nistru a evidențiat o dinamică complexă a echilibrului dintre fosforul mineral și cel organic, reflectând intensitatea proceselor trofice și starea ecologică a eco-

sistemului acvatic (Fig.4.2.11). Valorile raportului variază inter- și intraanual, cu oscilații semnificative sezoniere. Primăvara s-a remarcat prin episoade de creștere abruptă a fosforului mineral, în special în anii 2023-2024, asociate dezghețului, aporturilor aluvionale și activării proceselor de mineralizare.

În vara anilor analizați, s-a observat o variabilitate semnificativă a raportului Pmin/Porg, cu episoade de predominanță minerală în anul 2016 și 2024 și cu ani intermediari mai echilibrați. Această situație sugerează că fosforul mineral a fost consumat aproape integral în procesul biotic, iar disponibilitatea imediată pentru organismele fotosintetice este scăzută, limitând creșterea fitoplanctonului. Totodată, un raport foarte scăzut Pmin/Porg poate semnala acumularea fosforului organic în sediment sau un dezechilibru între procesele de mineralizare și consum.

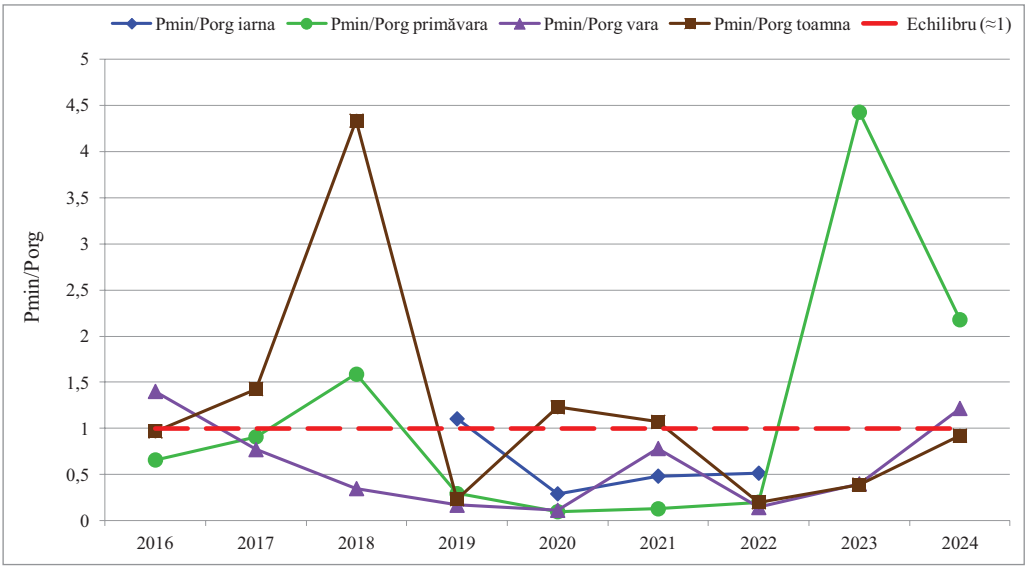


Fig. 4.2.11. Valorile raportului Pmin/Porg multianual sezonier, fl. Nistru

Toamna, putem observa variații semnificative care reflectă dinamica disponibilității fosforului mineral față de fosforul organic și, implicit, starea ecosistemului acvatic. Anul 2018 prezintă un vârf semnificativ de 4,33**,** o valoare extrem de ridicată care reflectă un dezechilibru major, fosforul mineral devine mult mai disponibil decât fosforul organic. Aceasta poate fi rezultatul unor descărcări masive de nutrienți sau a unor procese accelerate de descompunere, având potențial de declanșare a fenomenelor de eutrofizare și proliferare algală. În 2019, scăderea abruptă la 0,23 sugerează o reducere accentuată a fosforului mineral disponibil sau o creștere a fracției organice, probabil prin retenție sau fixare biologică. Ecosistemul se află aici într-o perioadă de limitare a nutrienților minerali. Variațiile mari, dintre anii

2018 și 2019, arată că fluviul Nistru poate trece rapid de la surplus de fosfor mineral la deficit, ceea ce afectează structura comunităților microbiene și a fitoplanctonului. În anul 2022, valoarea minimă de 0,2 indică o perioadă cu fosfor mineral foarte limitat, posibil sub influența unor condiții hidrologice favorabile diluării sau a unui consum intens de fosfor de către biota acvatică. Anul 2023 prezintă o ușoară creștere , iar anul 2024 revine aproape la echilibru semnalând revenirea la condiții mai apropiate de normalitate.

Dinamica raportului Pmin/Porg în perioada de iarnă (anii 2019-2022) au indicat o predominanță a fosforului organic (valori subunitare), dar sugerează și acumularea unui rezervor de fosfor organic ce poate fi mineralizat primăvara, influențând dinamica biogeochimică și potențialul de eutrofizare estivală.

3. Dinamica sezonieră multianuală a fosforului total (Ptot)

Analiza multianuală sezonieră a concentrațiilor de fosfor total (Ptot) în fl. Nistru oferă o perspectivă detaliată asupra dinamicii aportului, transformării și consumului acestui nutrient esențial în ecosistemele acvatice. Această abordare permite identificarea perioadelor cu acumulări accentuate sau cu mobilizare rapidă a fosforului, evidențiind interacțiunile dintre procesele biologice, chimice și hidrologice, precum și influențele antropice. Rezultatele au implicații directe asupra evaluării riscului de eutrofizare, managementului calității apei și planificării strategiilor de protecție a ecosistemelor acvatice. Intervalul de variație al concentrațiilor de fosfor total (Ptot) în perioada 2016–2024 a evidențiat un minim absolut de 0,041 mgP/l în iarna anului 2019 și un maxim absolut de 0,550 mgP/l în primăvara anului 2020. Raportul dintre valoarea maximă și cea minimă, de aproximativ 13,4 indică o variabilitate extrem de mare atât sezonier, cât și interanual. Această fluctuație reflectă impactul combinat al factorilor hidrologici, ai activității biologice și ai aportului din surse antropice sau naturale.

Analiza sezonieră a concentrațiilor de fosfor total (Ptot) a evidențiat diferențe semnificative între sezoane (Tab. 4.2.1).

Tabelul 4.2.1. Analiza statistică generală pentru perioada 2016-2024, Ptot, mgP/l

Sezon	Min	Max	Media	Variabilitate
Iarna (anii 2019-2022)	0,041	0,135	0,081	scăzută
Primăvara	0,042	0,550	0,199	foarte mare
Vara	0,047	0,369	0,191	moderată
Toamna	0,060	0,360	0,167	medie

Concentrațiile scăzute de fosfor total în perioada de iarnă pot fi explicate prin combinarea mai multor factori cum ar fi, debitele scăzute ale fluviului care limitează transportul și redistribuția nutrienților, activitatea biologică redusă datorită temperaturilor scăzute, precum și aportul minim de fosfor din surse externe, cum ar fi scurgerile agricole. Împreună, acești factori contribuie la stabilizarea temporară a concentrațiilor reduse de fosfor în ecosistemul acvatic în perioada rece a anului.

Valorile ridicate observate în perioada de primăvară sunt asociate cu spălarea solurilor și aportul difuz de fosfor, evidențiind influența direct a factorilor hidrologici și antropici asupra dinamicii nutrientului în ecosistemul acvatic (Fig. 4.2.12).

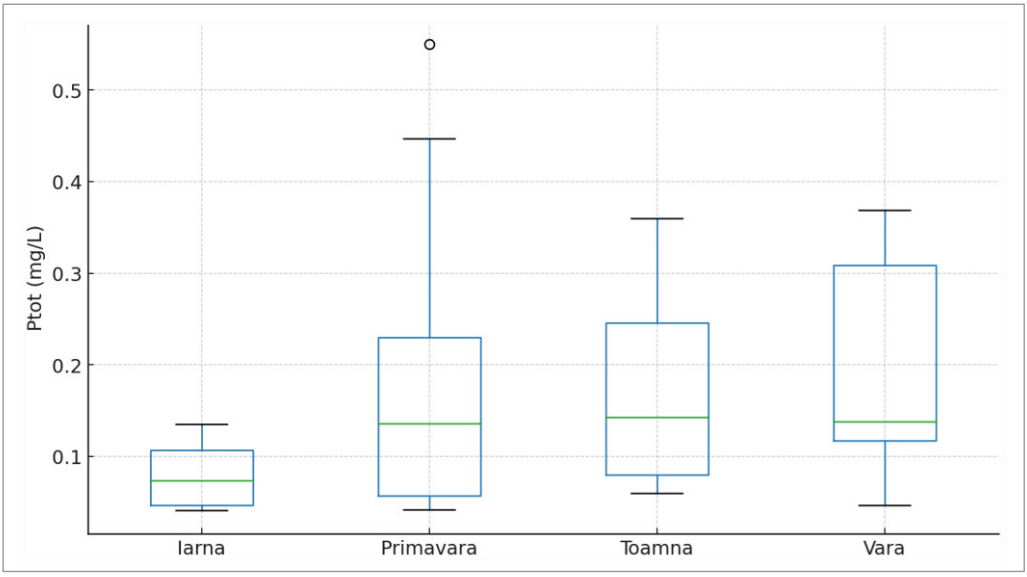


Fig. 4.2.12. Distribuția sezonieră a fosforului total (Ptot), fl. Nistru, 2016-2024

Concentrațiile de fosfor total (Ptot) în sezonul estival prezintă valori relativ moderate, cu scăderi semnificative observate în 2020 (0,047 mgP/l). În alți ani, precum 2016, 2017 și 2024, valorile ridicate (0,369; 0,311; 0,309 mgP/l) au indicat influențe antropice, inclusiv aporturi din ape uzate, activități agricole. Temperaturile ridicate specifice verii pot amplifica fenomenul de eutrofizare, favorizând proliferarea algelor și intensificarea proceselor biologice de consum și transformare a fosforului în ecosistemul acvatic.

În sezonul de toamnă, concentrațiile înregistrate se situează, în general, la valori intermediare, cuprinse între 0,08 și 0,36 mgP/l, reflectând o perioadă de tranziție în dinamica nutrientului analizat. În anii 2023 și 2024, se remarcă o creștere semnificativă a concentrațiilor, atingând valoarea de 0,255 mgP/l și respectiv 0,36 mgP/l, niveluri ce sugerează influența unor

procese cumulative. Aceste valori ridicate pot fi atribuite, pe de o parte, aporturilor reziduale provenite din activități agricole, caracteristice perioadei post-recoltare, când precipitațiile de toamnă favorizează spălarea solurilor și transportul nutrienților în corpurile de apă. Pe de altă parte, descompunerea accelerată a materiei organice vegetale, specifică sfârșitului de sezon de vegetație, contribuie la eliberarea suplimentară de compuși în mediu, intensificând încărcarea trofică a ecosistemului acvatic.

Valorile ridicate din anul 2020 primăvara și 2024 primăvara-toamna pot fi considerate anomalii ecologice și ar putea indica episoade cu risc de eutrofizare accentuată (Fig. 4.2.13).

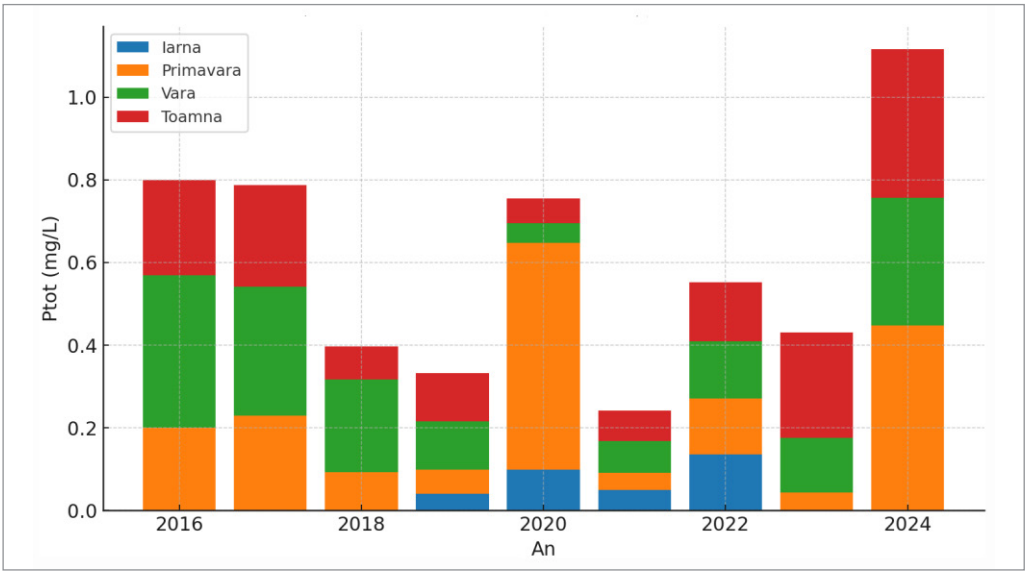


Fig. 4.2.13. Dinamica sezonieră multianuală a fosforului total (Ptot) în fl. Nistru

Rezultatele analizei aplicate asupra valorilor medii multianuale ale fosforului total (Ptot) din fluviul Nistru au evidențiat o diferențiere între sezoane, confirmând faptul că dinamica troficității este semnificativ influențată de succesiunea anotimpurilor, valorile cele mai reduse s-au înregistrat iarna și la începutul primăverii, când aportul extern și activitatea biologică sunt minime, în timp ce concentrațiile maxime s-au remarcat în timpul verii și toamnei, perioade caracterizate prin intensificarea proceselor de producție primară, mineralizare și aport alohton de nutrienți, ceea ce plasează ecosistemul în intervale trofice variabile, de la mezotrof până la stări de eutrof și chiar hipereutrof în anumiți ani și perioade sezoniere.

Dinamica Pmin, Porg și Ptot în râul Prut

Analiza seriilor de date multianuale evidențiază un comportament diferențiat al fracțiunilor de fosfor, care reflectă atât influențele naturale (regimul hidrologic și procesele biogeochimice), cât și impactul antropic (ape uzate, agricultură, modificări hidrotehnice).

Fosforul mineral (Pmin) a prezentat valori relativ reduse în perioadele 1996 2001 (0,018 mgP/l) și 2009-2015 (0,031 mgP/l), confirmând o presiune trofică scăzută asupra ecosistemului. Totuși, în intervalul anilor 2016–2017 s-a observat o creștere bruscă a concentrațiilor (0,085–0,093 mgP/l), ceea ce poate fi asociat cu intensificarea aportului de nutrienți anorganici proveniți din surse punctiforme și difuze. Ulterior, valorile au cunoscut o scădere accentuată, atingând minimul absolut de 0,005 mgP/l în anul 2021, fapt ce denotă o reducere drastică a disponibilității fosforului mineral pentru biota acvatică. În 2024, însă, nivelurile au crescut din nou până la 0,079 mgP/l, sugerând spre surse externe sau procese de remobilizare din sedimente (Fig.4.2.14).

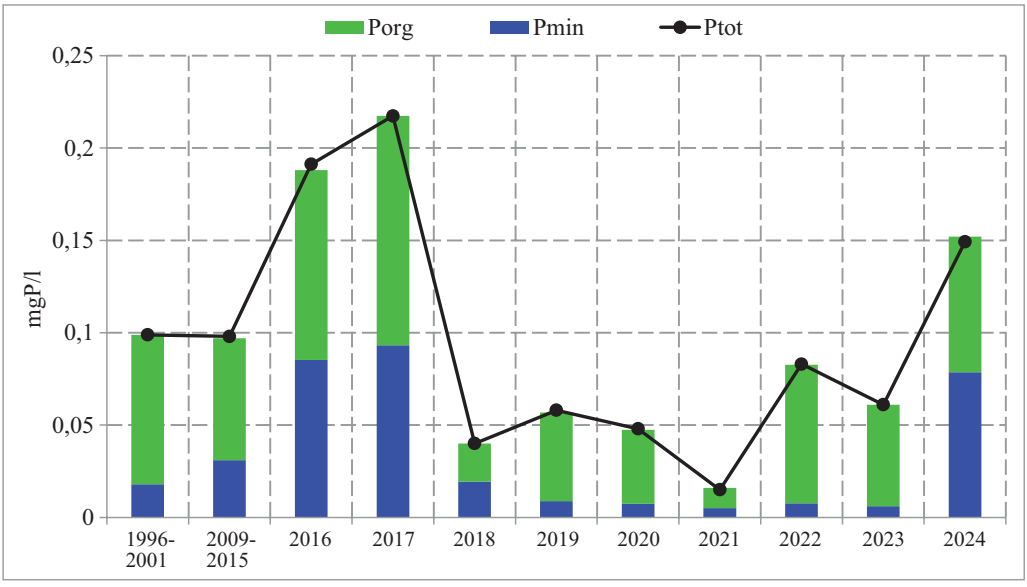


Fig. 4.2.14. Dinamica multianuală a conținutului de fosfor mineral (Pmin), organic (Porg) și total (Ptot) în apa r. Prut

Fosforul organic (Porg) s-a menținut, în general, la valori superioare fracțiunii minerale, reflectând rolul său dominant în structura fosforului total. Valorile medii înregistrate în perioada 1996–2001 (0,081 mgP/l) și 2009–2015 (0,066 mgP/l) indică o stabilitate relativă a acestei forme. După 2016–2017, când s-au atins maximele de 0,103–0,124 mgP/l, se observă o scădere semnificativă până la un minim de 0,011 mgP/l în anul 2021. Revenirea ulterioară, cu valori de 0,075 mgP/l în 2022 și 0,073 mgP/l în 2024, denotă o refacere

parțială a rezervelor de fosfor organic. Această tendință poate fi explicată prin intensificarea proceselor biologice din ecosistem, în special prin acumularea fosforului în biomasa fitoplanctonică și zooplanctonică, precum și prin procesele de mineralizare și transformare a materiei organice sedimentate. În același timp, aportul din surse alogene, cum ar fi scurgerile de suprafață provenite din activități agricole, apele uzate insuficient epurate sau materialul aluvionar adus în perioadele de viituri – poate contribui suplimentar la îmbogățirea cu fosfor organic. Aceste valori sugerează o recuperare ecologică parțială după perioada de minim din 2021, dar mențin și riscul unei eutrofizări latente, în funcție de echilibrul dintre sursele externe și capacitatea de asimilare a ecosistemului acvatic.

Fosforul total (Ptot) a înregistrat variații ample între 0,015 mgP/l (2021 – minim absolut) și 0,217 mgP/l (2017 – maxim absolut), coeficient de variație ≈ 65%, ceea ce arată o variabilitatea foarte ridicată a regimului fosforului total. Perioadele 1996–2001 și 2009–2015 au fost caracterizate de valori medii aproape constante. În contrast, intervalul anilor 2016–2017 reflectă o intensificare pronunțată a aportului de fosfor, cel mai probabil corelată cu presiunea antropică accentuată (practici agricole intensive, evacuări de ape uzate, scurgeri difuze), dar și cu posibila remobilizare a fosforului din sedimente în condiții hidrologice favorabile (debit redus, stratificare termică, deficit de oxigen).

Scăderea abruptă a concentrațiilor până la minimul din anul 2021 poate fi pusă în legătură cu factori sinergici: o diluție mai puternică datorită debitelor crescute, o reducere temporară a presiunii agricole. Totuși, creșterea semnificativă observată în perioada anilor 2022–2024 conturează un ciclu de instabilitate hidrochimică, determinat atât de regimul hidrologic variabil (secete alternând cu ploi torențiale), cât și de fluctuațiile presiunilor antropice. Aceste oscilații evidențiază faptul că râul Prut se află într-un echilibru fragil.

Raportul Pmin/Porg (numeric și procentual)

Analiza comparativă a raportului mineral (Pmin) și cel organic (Porg) relevă o dinamică multianuală oscilantă, care reflectă schimbările în regimul de aport al nutrienților și în procesele de transformare biogeochimică a fosforului în râul Prut (Tab. 4.2.2).

În perioada anilor 1996-2001, fosforul organic a dominat structura totală (82% din Ptot), iar raportul numeric Pmin/Porg a fost scăzut (0,22). Aceasta denotă un sistem hidrochimic în care procesul de mineralizare era relativ redus, iar sursele de fosfor erau preponderent alogene (materie organică spălată din bazinul hidrografic, resturi vegetale, sedimente).

În intervalul anilor 2009-2015, raportul a crescut la 0,47 (32% Pmin; 68% Porg), sugerând o creștere a mineralizării și, implicit, o intensificare a proceselor microbiologice și a presiunilor antropice (ape uzate, fertilizanți).

Tabelul 4.2.2. Raportul dintre fosforul mineral (Pmin) și cel organic (Porg) în fl. Nistru

Perioada	Pmin/Porg (numeric)	Pmin din Ptot (%)	Porg din Ptot (%)
1996-2001	0,22	18	82
2009-2015	0,47	32	68
2016	0,83	45	55
2017	0,75	43	57
2018	0,9	48	52
2019	0,19	16	84
2020	0,18	15	85
2021	0,45	33	67
2022	0,11	10	90
2023	0,11	10	90
2024	1,08	53	47

Anii 2016–2018 au marcat o schimbare majoră. Raportul numeric s-a apropiat de echilibrul 1:1, ceea ce indică o restructurare a echilibrului trofic, în care Pmin reprezenta deja 43–48% din Ptotal, sugerând o intensificare a proceselor de mineralizare și a aportului alogen. În contrast, perioada anilor 2019–2023 a evidențiat din nou o dominanță puternică a Porg (84–90%), cu rapoarte scăzute Pmin/Porg (0,11–0,19). Valorile extrem de mici din 2022 și 2023 (0,11; doar 10% Pmin) confirmă o predominanță a fosforului organic în structura totală, probabil legată de condiții hidrologice care au favorizat aportul alogen și au limitat mineralizarea (scurgeri de suprafață bogate în materie organică, debite mari). Această etapă poate fi interpretată drept o perioadă de instabilitate trofică, prin acumularea formelor organice de fosfor.

Anul 2024 a marcat o schimbare notabilă , raportul Pmin/Porg a depășit unitatea (1,08), ceea ce înseamnă că Pmin (53%) a redevenit fracția dominantă față de Porg (47%), ceea ce poate fi corelat cu condiții hidrologice deosebite sau cu un aport accentuat de surse punctiforme de poluare. Această dinamică evidențiază echilibrul fragil al râului Prut și sensibilitatea sa la modificările externe, conturând un ciclu complex de instabilitate hidrochimică.

Dinamica spațială a Pmin, Porg și Ptot în r. Prut

Fosforul mineral (Pmin) prezintă o variație spațială distinctă de-a lungul râului Prut, cu valori cuprinse între 0,022 mgP/l la Branițte – care reprezintă minimul absolut și 0,042 mgP/l la Leușeni, valoare considerată maximul. Se remarcă o tendință ascendentă de la amonte către aval, în special la stațiile Leușeni și Cahul (0,041 mgP/l), ceea ce sugerează existența unor surse locale de îmbogățire în fosfor mineral, probabil corelate cu activități

antropice (descărcări de ape uzate, fertilizare agricolă) și cu procesele de eroziune a solurilor.

În aval, spre stațiile Câșlița-Prut și Giurgiulești, s-a constatat o ușoară reducere și stabilizare a concentrațiilor (0,036 – 0,037 mgP/l), ceea ce indică procese de autoepurare naturală ale ecosistemului, prin diluție, sedimentare și asimilare biologică de către comunitățile fitoplanctonice și bacteriene.

Valoarea medie pentru întregul sector este de 0,034 mgP/l, ceea ce reflectă un nivel moderat de mineralizare fosforică. Această distribuție spațială subliniază faptul că, deși aporturile antropice și naturale cresc semnificativ încărcarea în zona mediană, capacitatea de autoreglare a ecosistemului acvatic atenuează presiunile în aval, reducând parțial riscul de eutrofizare accentuată (Fig. 4.2.15).

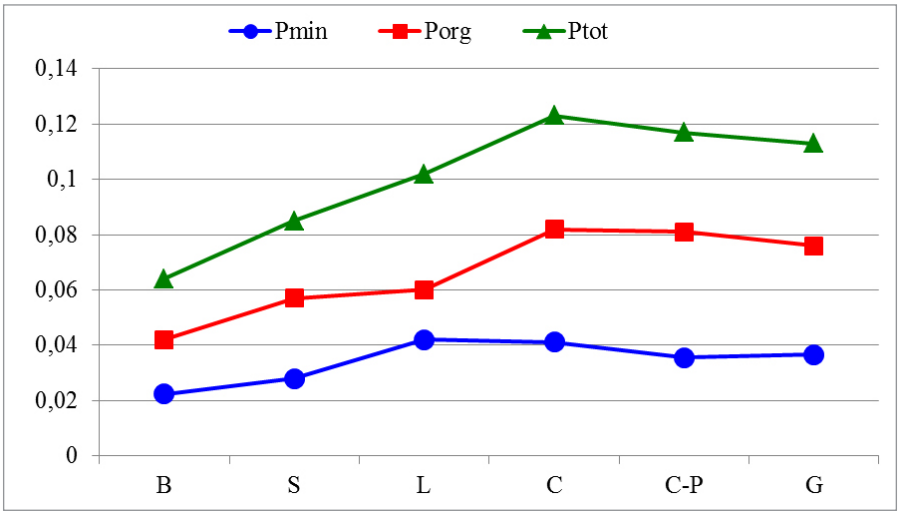


Fig. 4.2.15. Dinamica spațială a fosforului mineral (Pmin), organic (Porg) și total (Ptot), în r. Prut (B-Branişte, S-Sculeni,L-Leuşeni, C-Cahul, C-P-Câşliţa-Prut, G-Giurgiuleşti), valori medii spațiale multianuale, 2016-2024, mgP/l

Concentrațiile de fosfor organic au avut valori cuprinse între 0,042 mgP/l la Branişte (minimul absolut) și 0,082 mgP/l la Cahul (maximul înregistrat). S-a observat o creștere progresivă de la amonte spre aval, cu acumulări maxime în zona Cahul–Câșlița-Prut (0,082–0,081 mgP/l), urmată de o ușoară reducere către Giurgiulești (0,076 mgP/l). Această distribuție relevă faptul că aportul de fosfor organic este mai intens în zona centrală, unde procesele de levigare a solurilor agricole, aporturile difuze din bazin și descărcările de ape uzate au contribut la creșterea încărcării organice.

Valoare medie, de 0,066 mgP/l, a fost de aproape două ori mai mare decât Pmin, confirmă că Porg reprezintă forma dominantă a fosforului în structura chimică a râului Prut, depășind constant valorile Pmin. Aceasta indică un sis-

tem în care materia organică provenită din surse naturale (detritus vegetal, fitoplancton, resturi organice) și antropice joacă un rol major în definirea regimului trofic. Totodată, predominanța Porg în raport cu Pmin sugerează o dinamică mai strâns legată de ciclurile biologice, fiind direct influențată de producția și degradarea biomasei organice.

Conținutul de fosforul total (Ptot) a prezentat o dinamică coerentă cu suma fracțiilor sale, variind între 0,064 mgP/l (Branișste – minim absolut) și 0,123 mgP/l (Cahul – maxim absolut). Media pe toate stațiile este 0,101 mgP/l, ceea ce reflectă un grad de încărcare trofică moderat–ridicat.

Distribuția spațială arată o dinamică clară cu tendința de creștere accentuată de la amonte spre aval, cu un vârf la stația Cahul, după care valorile se stabilizează ușor până la Giurgiulești. Acest tipar sugerează o acumulare progresivă a fosforului pe parcursul râului, amplificată de presiunile antropice locale.

Structura procentuală a fosforului în diferitele stații monitorizate relevă o predominanță constantă a fracțiunii organice (Porg) asupra fosforului mineral (Pmin), deși există variații regionale care reflectă diferențe în dinamica biogeochimică și aporturile externe (Fig. 4.2.16). La Branișste, Porg reprezintă 66% din Ptot, indicând o acumulare semnificativă a fosforului sub formă organică, probabil datorită activității biologice intense și a aporturilor de materie organică din zona amonte. La Sculeni, ponderea Porg este similară, de 67%, ceea ce sugerează un echilibru comparabil între formele minerale și organice, cu o influență relativ constantă a proceselor de mineralizare. În zona Leușeni se observă o creștere a proporției Pmin la 41%, concomitent cu o scădere a Porg la 59%, semnalând o potențială intensificare a proceselor de mineralizare sau un aport suplimentar de fosfor anorganic. La Cahul și Giurgiulești, valorile Porg se mențin la 67%, iar Pmin la 33%, reflectând o structură relativ stabilă, caracteristică secțiunilor de mijloc și de vărsare ale cursului. Câșlița-Prut prezintă cea mai scăzută pondere a Pmin, 31%, cu Porg corespunzător de 69%, ceea ce indică acumularea preponderentă a fosforului în formă organică, posibil influențată de condițiile locale de sedimentare și aporturile organice. În ansamblu, analiza procentuală sugerează că, deși există variații ușoare între stații, fosforul organic domină constant structura totală a fosforului în cursul studiat, evidențiind rolul major al proceselor biologice și al materiei organice în ciclul acestui nutrient.

Valoarea medie a raportului numeric Pmin/Porg în r. Prut a constituit 0,52, ce indică o balanță înclinată către fosforul organic. Aceasta confirmă că regimul trofic al râului Prut este controlat în special de dinamica materiei organice, mai mult decât de aporturile directe de fosfor mineral.

Din punct de vedere ecologic, din cele expuse anterior, reiese că, râul Prut pe sectorul studiat, este un ecosistem acvatic vulnerabil la presiunile antropice.

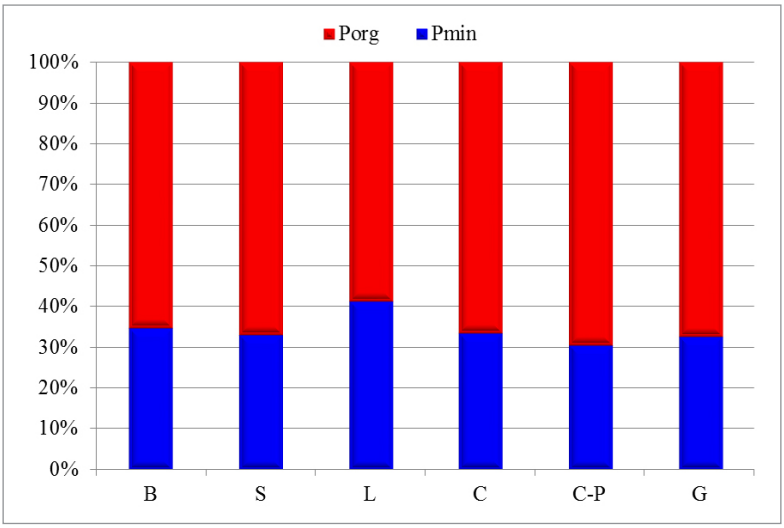


Fig. 4.2.16. Structura procentuală a fosforului (Pmin vs Porg), în r. Prut (B-Branişte, S-Sculeni,L-Leuşeni, C-Cahul, C-P-Câşliţa-Prut, G-Giurgiuleşti), valori medii spațiale multianuale, 2016-2024, %

Dinamica sezonieră a Pmin, Porg și Ptot în r. Prut

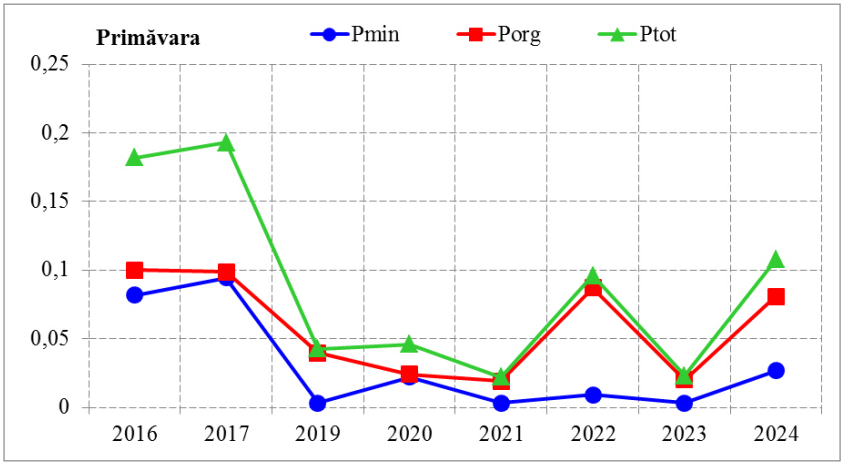
Analiza sezonieră a fosforului mineral (Pmin), organic (Porg) și total (Ptot) în perioada 2016-2024 reflectă atât influențele hidrologice și biologice naturale, cât și impactul antropic asupra ecosistemului acvatic. Variabilitea concentrațiilor între iarnă, primăvară, vară și toamnă indică un regim ciclic complex, marcat de oscilații semnificative și de modificări în raporturile dintre formele de fosfor (Fig. 4.2.17).

Iarna. Pentru sezonul de iarnă dispunem de date doar pentru anii 2019, 2020 și 2023. În sezonul rece, concentrațiile de fosfor au prezentat valori scăzute, reflectând un regim de productivitate biologică redusă și o influență majoră a proceselor de retenție și sedimentare. Concentrația de fosfor mineral (Pmin) a variat între 0,003mgP/l – 0,04 mgP/l (2019), cu medie de 0,016 mgP/l, dominat de concentrații minime. Conținutul de fosfor organic a avut valori între 0,01-0,05 mgP/l, cu medie de 0,027 mgP/l, fiind ușor dominant față de fosforul mineral. Valorile conținutului de fosfor total (Ptot) s-au situat între 0,024-0,054 mgP/l, indicând că iarna fosforul organic a constituit aproximativ 65-75% din Ptot. Această predominanță a fracției organice confirmă caracterul „inert" al sistemului ecologic în sezonul rece.

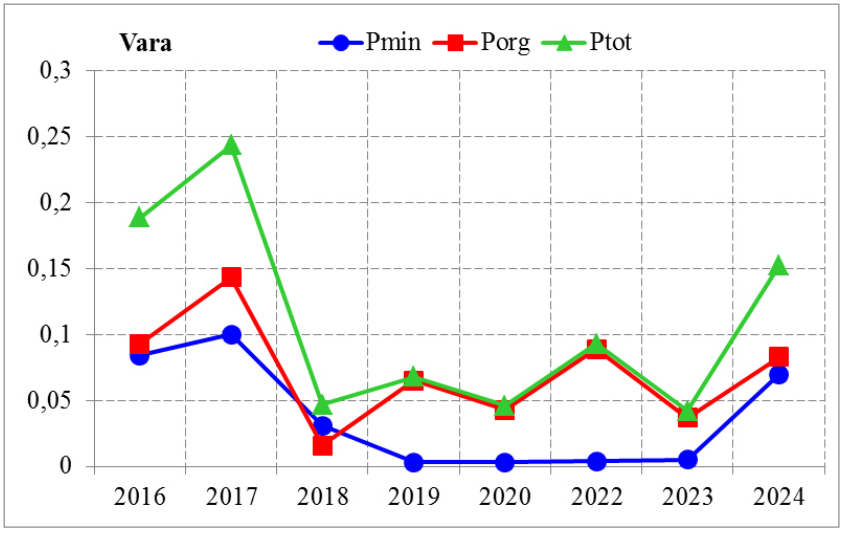
Primăvara s-a remarcat prin valorile cele mai ridicate ale fosforului, datorită topirii zăpezilor, scurgerilor de pe versanți și intensificării aportului difuz și punctual. Concentrația de fosfor mineral a înregistrat extreme între 0,003-mgP/l (2021, 2023) și 0,094 mgP/l (2017 – maxim absolut), generate de spălarea solurilor agricole și scurgerile de suprafață bogată în nutrienți

(Fig. 4.2.16) Media sezonieră a fost de 0,03 mgP/l. Conținutul fosforului organic a prezentat valori înalte, între 0,019-0,1 mgP/l, cu medie de 0,071 mgP/l fiind net superior Pmin. Conținutul fosforului total a atins niveluri majore de 0,022-0,193 mgP/l, cu vârf în 2017 (0,193 mgP/l), ceea ce reflectă o încărcare trofică maximă. Raportul procentual dintre Pmin/Porg a variat puternic (20-50%), confirmând faptul că primăvara a prezentat cea mai mare presiune antropică asupra ecosistemului acvatic. Reluarea creșterilor după anul 2022 poate fi legată de fertilizarea intensă și eroziunea solului.

a.



b.



c.

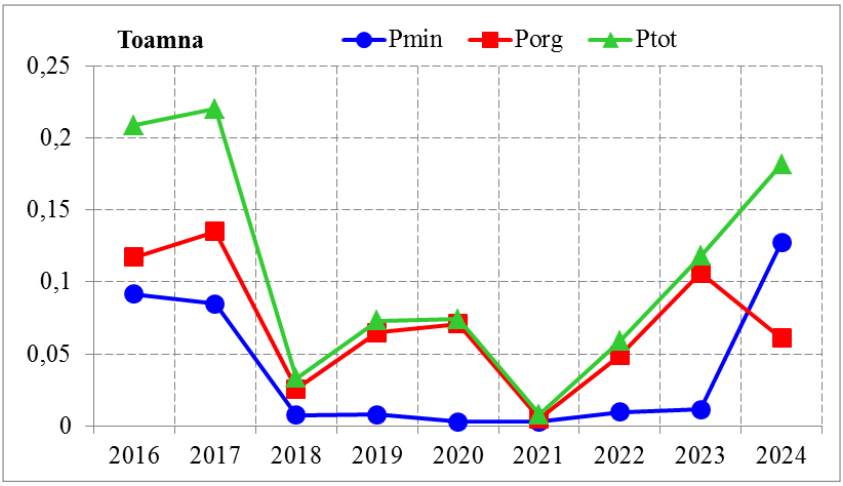
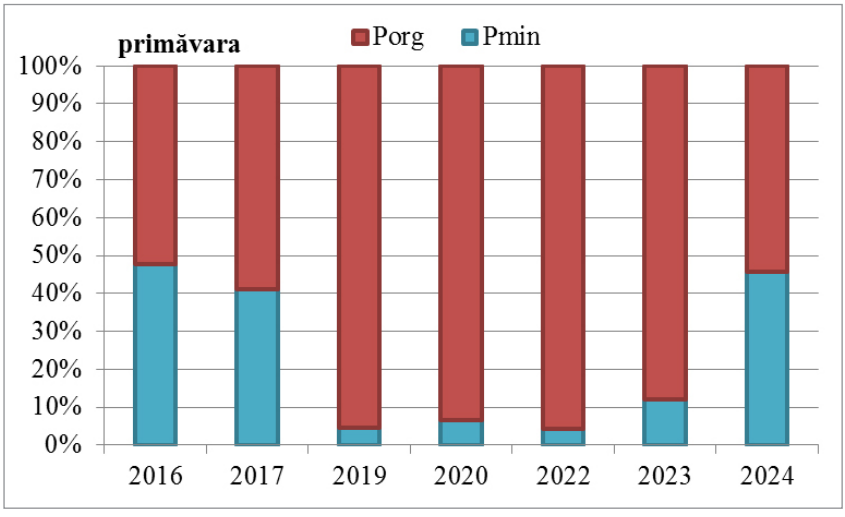


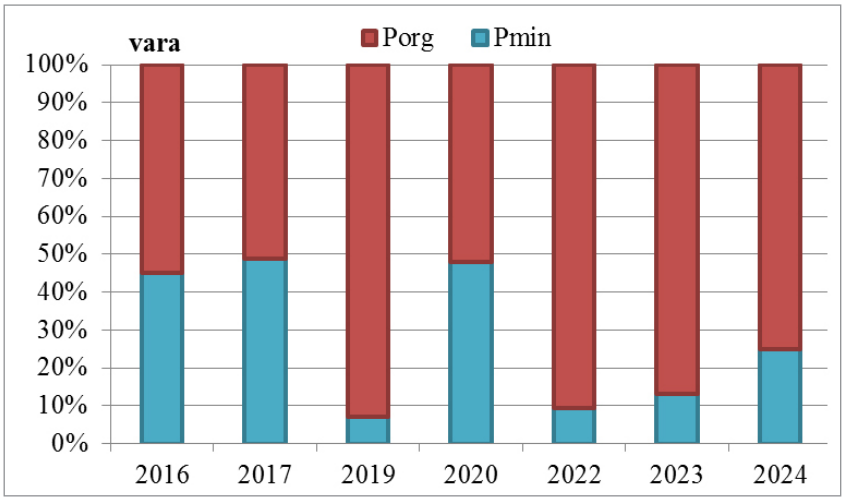
Fig. 4.2.17. Dinamica sezonieră a Pmin, Porg și Ptot
(a. primăvara; b. vara; c. toamna), mgP/l,

Vara. În sezonul estival, valorile Pmin și Porg au fost influențate de procesele de asimilare biologică intense (fitoplancton, macrofite) și de reducerea aporului alogen prin scurgeri. Conținutul de fosfor mineral a variat de la 0,003 mgP/l (2019-2020) – 0,1 mgP/l (2017- maxim), cu media de 0,038 mgP/l. Fosforul organic a oscilat între 0,016 mgP/l (2018) – 0,14 mgP/l (2017), media fiind 0,075 mgP/l. Conținutul fosforului total a atins valori ridicate în 216-2017 (0,189 – 0,24 mgP/l), dar scade până la 0,042-0,093 mgP/l în 2022-2023, reflectând un proces de instabilitate trofică. Structura procentuală (Fig. 4.2.18b) a arătat o pondere medie de 68% Porg și 32% Pmin, ce a confirmat că vara a predominat fosforul organic, rezultat din activitatea biologică intensă.

a.



b.



c.

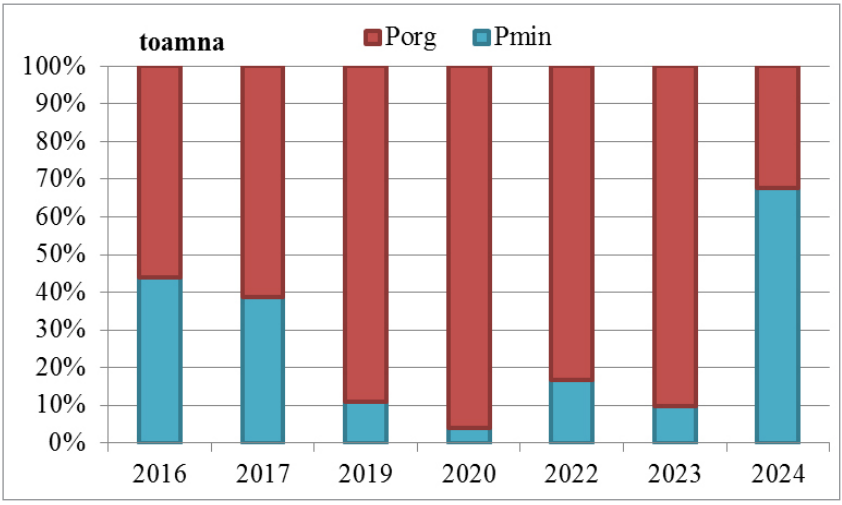


Fig. 4.2.18. Raportul sezonier Pmin/Porg
(a. primăvara; b. vara; c. toamna), %

Toamna. În perioada de tranziție spre sezonul rece, valorile fosforului au indicat un regim intermediar. Fosforul mineral a variat între 0,003 mgP/l (2020-2021) și 0,128 mgP/l (2024 – maxim absolut), cu medie de 0,038 mgP/l. fosforul organic a prezentat amplitudini largi: 0,005-0,135 mgP/l, cu medie 0,081 mgP/l. fosforul total a atins vârf în 2017 (0,022 mgP/l) și un minim în 2021 (0,008 mgP/l), confirmând o oscilație extrem de amplă. Raportul numeric Pmin/Porg a rămas favorabil fracției organice, dar cu episoade de acumulare minerală (ex. 2024), ceea ce indică influențe externe (scurgeri agricole, ape uzate).

Analiza coeficientului de variație (CV) pentru formele de fosfor studiate a evidențiat diferențe semnificative între componentele analizate și între perioadele sezoniere. Forma minerală a fosforului (Pmin) a prezentat cea mai mare variabilitate, cu valori ale CV care au atins până la 141%, ceea ce indică fluctuații marcante între ani și sugerează o sensibilitate ridicată la factorii externi, cum ar fi aporturile de nutrienți sau condițiile hidrologice. Pe de altă parte, fosforul organic (Porg) s-a manifestat ca fiind mai stabil, cu CV cuprinse între 58% și 74%, deși această formă prezintă variabilitate relativ ridicată, evidențiind influența proceselor biologice și a descompunerii materiei organice.

Fosforul total (Ptot) a înregistrat o variabilitate moderată spre mare, cu CV între 36% și 68%, care diferă sezonier: iarna variabilitatea a fost mai redusă, iar primăvara, vara și toamna s-a constatat creșteri semnificative ale CV, sugerând o intensificare a aporturilor externe și a activității biologice în aceste perioade sezoniere.

Tabelul 4.2.3. Analiza comparativă a variabilității sezoniere de fosfor mineral, organic și total

Perioadă sezonieră	Media (X)	Deviația standard (σ)	CV (%)
Fosfor mineral (Pmin)			
iarna	0,015	0,02	128
primăvara	0,023	0,033	141
vara	0,025	0,034	139
toamna	0,038	0,044	116
Fosfor organic (Porg)			
iarna	0,027	0,02	74
primăvara	0061	0,037	61
vara	0,067	0,038	58
toamna	0,072	0,046	62
Fosfor tot (Ptot)			
iarna	0,042	0,015	36
primăvara	0,097	0,064	66
vara	0,109	0,074	68
toamna	0,109	0,074	68

În ceea ce privește sezonalitatea, primăvara și vara s-a evidențiat drept sezoanele cu cea mai mare variabilitate pentru toate formele de fosfor, indicând influența combinată a factorilor climatici, a activității biologice și a proceselor de mobilizare a nutrienților. Aceste perioade sezoniere reprezintă momente critice pentru dinamica nutrienților, influențând direct producția primară și ciclul elementelor în ecosistem.

Din cele menționate anterior, a fost generat un grafic comparativ al coeficienților de variabilitate (CV %) pentru Pmin, Porg și Ptot pe perioade sezoniere (Fig. 4.2.19).

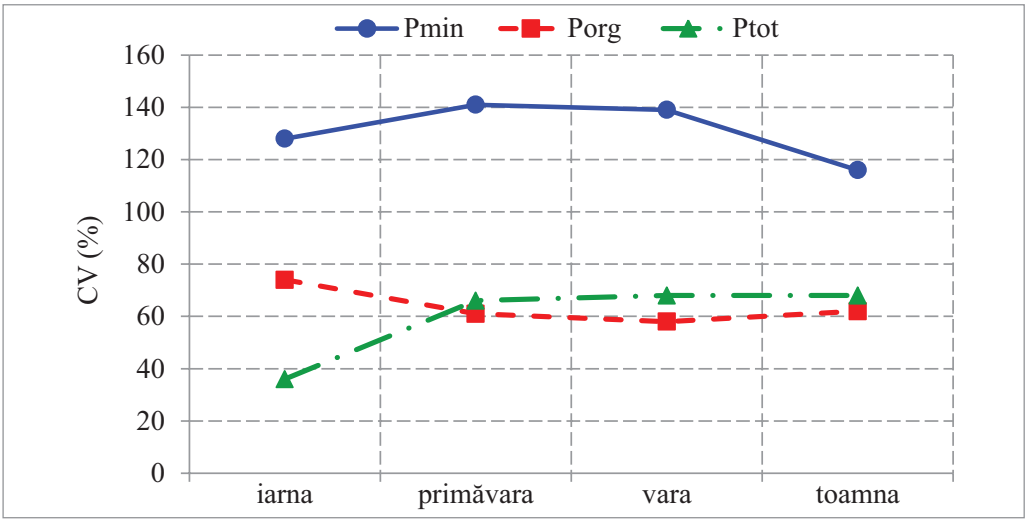


Fig. 4.2.19. Coeficientul de variabilitate (CV) ale formelor de fosfor, r. Prut

Se observă:

- Conținutul fosforului mineral (Pmin) a avut cea mai mare variabilitate în toate perioadele sezoniere, cu vârfuri primăvara și vara;
- Conținutul de fosfor organic (Porg) este mai stabil, coeficientul de variație fiind moderat, cu valori ușor mai mici vara;
- Conținutul de fosfor total (Ptot) are variabilitate moderată, mai redusă iarna și mai ridicată primăvara, vara și toamna.

4.3. Dinamica multianuală a siliciului în fluviul Nistru și râul Prut

Siliciul (din lat. *silex* – piatră dură, granit) este un element chimic aparținând grupei a IV-a principale din Sistemul Periodic, având numărul atomic 14 și masa atomică relativă 28,086. Din punct de vedere al abundenței geochimice, reprezintă al doilea element ca răspândire în scoarța terestră după oxigen, constituind aproximativ 28% din compoziția acesteia. În mediul natural, siliciul se găsește predominant sub formă de oxizi (în special dioxidul de siliciu) și a derivaților acestora, incluzând silicații și aluminosilicații, care stau la baza majorității rocilor și mineralelor silicatice. Elementul nu se întâlnește în stare liberă în natură, datorită afinității sale chimice ridicate pentru oxigen, apărând exclusiv sub formă de combinații stabile cu acesta.

Siliciul reprezintă un constituent stabil și frecvent întâlnit în apele naturale, fiind introdus în ecosistemele acvatice în principal prin procesele de gelivație, adică prin dezagregarea fizico-mecanică a rocilor sub influența variațiilor de temperatură. În cadrul acestui proces, silicații și aluminosilicații din structura rocilor sau a solurilor din zonele adiacente corpurilor de apă eliberează treptat forme solubile de siliciu, care sunt ulterior preluate de hidrosferă. Din punct de vedere ecologic, siliciul constituie macronutrientul esențial pentru algele diatomee (*Bacillariophyceae*), un grup omniprezent în fitoplanctonul marin și dulcicol acvatic, responsabil pentru aproximativ 25% din producția primară netă globală. Limitarea disponibilității siliciului în mediul acvatic are consecințe majore asupra dinamicii comunităților de diatomee și asupra productivității ecosistemelor, fiind considerată o restricție nutrițională mai severă decât limitarea după azot (N) sau fosfor (P).

Dinamica multianuală a compușilor de siliciu în fluviul Nistru și în râul Prut evidențiază o evoluție similară a concentrațiilor acestora în stratul de apă, reflectând procese hidrochimice și hidrologice comparabile în ambele ecosisteme acvatice (Figura 4.3.2). În fl. Nistru, valorile conținutului de siliciu se înscriu într-un interval relativ moderat, 3,21–5,52 mg/l, însă cu oscilații anuale marcate, iar în r. Prut de la 2,54 până la 3,83 mg/l, reflectând un regim hidrochimic influențat atât de aportul biogeochimic natural, cât și de variațiile hidrologice regionale.

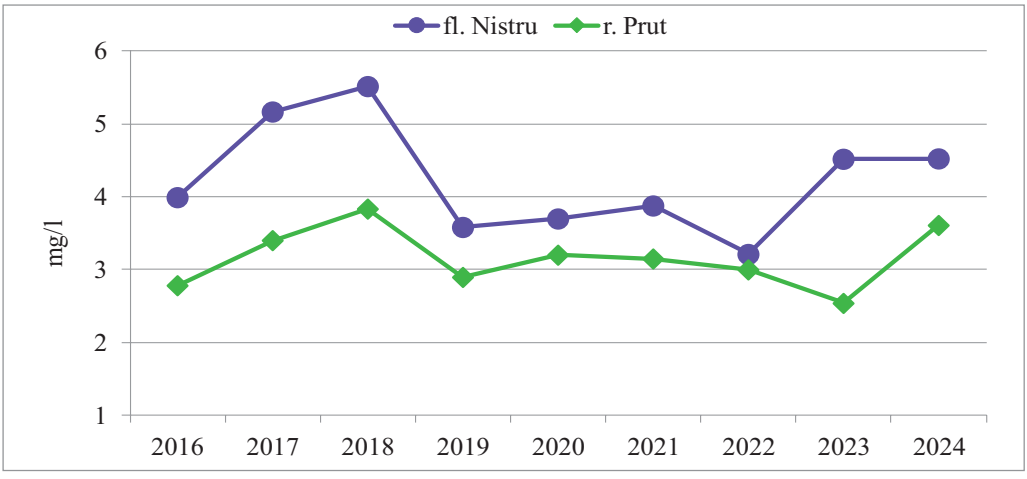


Fig. 4.3.1. Dinamica multianuală acompuşilor de siliciu (Si) în fl.Nistru şi r. Prut, mg/l, 2016-2024

În ansamblu, dinamica multianuală reflectă alternanța unor faze de aport intens de siliciu mineral (2016-2018) cu perioade de diluție sau consum biologic accentuat, fiind caracteristică unor râuri cu regim hidrologic variabil și cu sensibilitate la condițiile climatice și antropice ale bazinului.

4.4. Raportul dintre compușii azotului și fosforului în funcționarea ecosistemelor fluviului Nistru și râului Prut

Fosforul, fiind un element esențial pentru procesele biologice, devine, în concentrații ridicate, un indicator al poluării apelor, contribuind la declanșarea proceselor de eutrofizare a ecosistemelor acvatice. Fosfații, împreună cu nitrații, favorizează proliferarea algelor și a macrofitelor, ceea ce conduce ulterior la creșterea excesivă a biomasei zooplanctonice și, implicit, la dezvoltarea accentuată a faunei acvatice superioare. Odată cu creşterea numerică a hidrobionţilor creşte şi numărul organismelor pierite care pentru descompunere aerobă au nevoie de oxigen. Cu toate acestea are loc creşterea bruscă a consumului de oxigen fiind urmată de urmări negative: incapacitatea plantelor de a produce oxigen într-un timp foarte scurt necesar florei şi faunei, pieirea microorganismelor aerobe şi înlocuirea cu cele anaerobe.

În ultimele decenii, eutrofizarea ecosistemelor acvatice a devenit o problemă destul de acută în diferite ţări ale lumii [305, 312]. Descompunerea substanțelor organice în condiții anaerobe exercită un impact major asupra calității apei și asupra funcționării ecosistemelor acvatice. Lipsa intervențiilor imediate de restabilire a regimului oxigenic conduce la perturbarea echilibrului biogeochimic și face dificilă revenirea ecosistemului la condiții aerobe, afectând procesele naturale de autoepurare și regenerare biologică [269, 272].

Monitorizarea continuă a raportului dintre azot (N) și fosfor (P) reprezintă un instrument fundamental în evaluarea stării trofice a ecosistemelor acvatice și în prevenirea proceselor de eutrofizare. Menținerea unei supravegheri constante asupra acestui indicator permite identificarea timpurie a dezechilibrelor nutriționale, care pot favoriza dezvoltarea excesivă a fitoplanctonului și apariția înfloririlor algale. Aceste fenomene conduc la scăderea transparenței apei, reducerea nivelului de oxigen dizolvat și perturbarea structurilor comunităților acvatice. Prin urmare, monitorizarea dinamicii raportului N/P, corelată cu variațiile sezoniere și cu presiunile antropice asupra bazinului hidrografic, constituie o condiție esențială pentru elaborarea unor strategii eficiente de management și pentru menținerea funcționalității și rezilienței ecosistemelor acvatice.

Dinamica raportului Ntot/Ptot în fluviul Nistru (2016–2024)

Conform datelor analizate, valorile Ntot au variat între 2,047 mg/l (2020) și 3,679 mg/l (2018), în timp ce concentrația fosforului total (Ptot) a prezentat fluctuații mult mai ample, cu un minim de 0,062 mgP/l (2021) și un maxim de 0,344 mgP/l (2024).

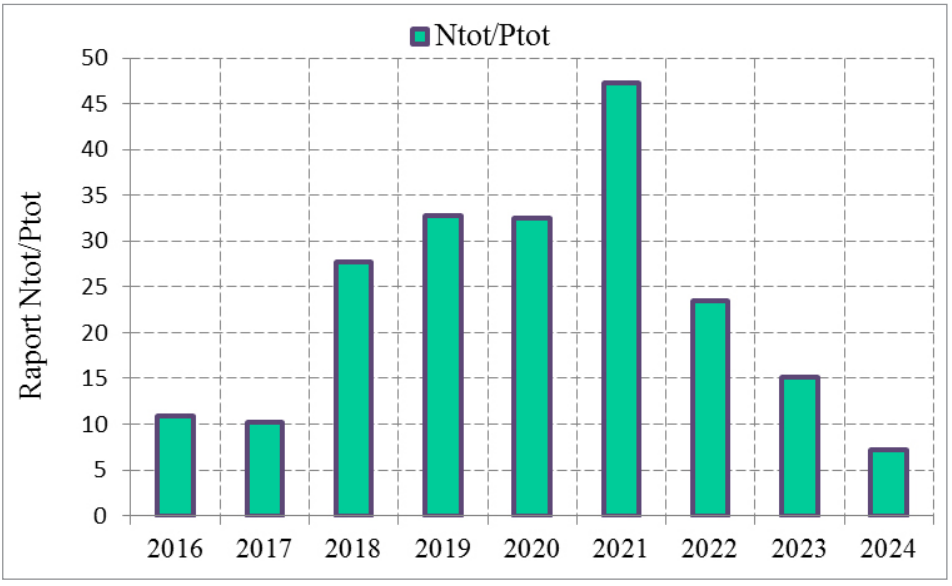
Analiza statistică a raportului Ntot/Ptot în perioada 2009–2024 relevă o variabilitate semnificativă a acestui indicator trofic, reflectând atât influen-

țele hidrologice și sezoniere, cât și impactul presiunilor antropice asupra fl. Nistru. Valoarea minimă a fost înregistrată în anul 2024 (≈7,3), determinată în principal de creșterea bruscă disproporționată a concentrațiilor de fosfor total (Ptot) în raport cu azotul, ceea ce a condus la un raport dezechilibrat și potențial favorabil proceselor de eutrofizare. La polul opus, valoarea maximă a fost observată în anul 2021 (≈47,3), când nivelurile de azot total (Ntot) s-au menținut ridicate, iar concentrațiile de fosfor total (Ptot) au fost extrem de reduse, reflectând un ecosistem aflat sub deficit de fosfor (Fig. 4.4.1. a).

Valoarea medie multianuală (≈22,8) și mediana (≈19,4) indică un raport general situat peste pragul de referință Redfield (16:1 molar), sugerând că în majoritatea anilor fl. Nistru s-a aflat sub limitare de fosfor, condiție ecologică ce poate controla productivitatea fitoplanctonului. Totuși, deviațiile mari față de acest echilibru sunt evidente.

Coeficientul de variație (CV ≈ 52%) demonstrează o variabilitate foarte mare a raportului N/P în timp, ceea ce semnalează instabilitatea regimului trofic al fl. Nistru și dependența lui de factori externi (deversări, aporturi difuze, schimbări climatice). O astfel de amplitudine a valorilor arată că ecosistemul acvatic trece periodic de la condiții de limitare a fosforului la episoade de supraproducție potențială de alge, atunci când raportul se apropie sau chiar scade sub valoarea critică.

a.



b.

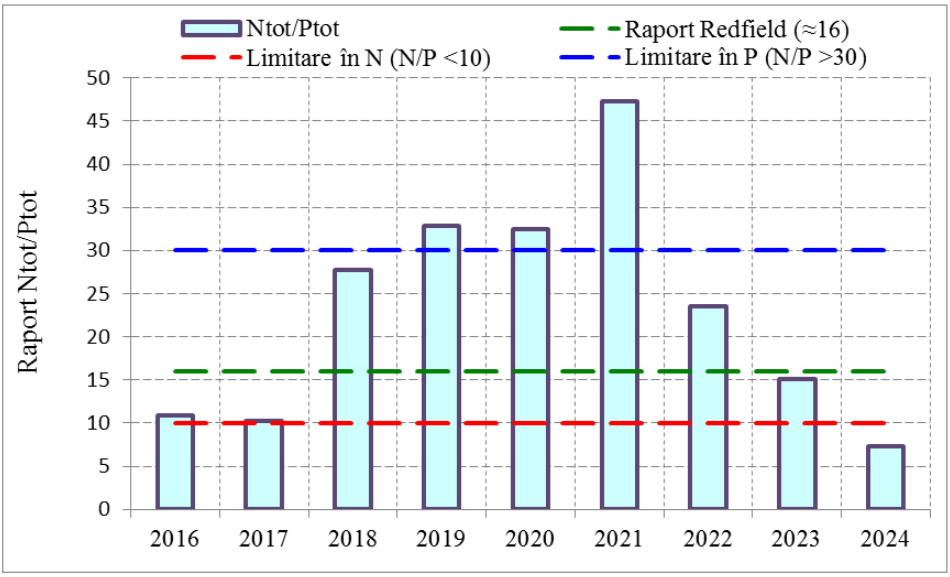


Fig. 4.4.1. Dinamica raportului Ntot/Ptot în fl. Nistru

Raportul Ntot/Ptot în fl. Nistru se încadrează în intervale foarte variabile (7–47), depășind adesea raportul molar „Redfield" clasic (16:1), utilizat ca reper pentru limitarea nutrientă în ecosistemele acvatice (Fig. 4.4.1. b).

În anii 2016–2017, raportul scăzut (≈10) indică o abundență relativă de fosfor, ceea ce a favorizat creșterile algale rapide și a contribuit la eutrofizare. În perioada anilor 2018–2021, valorile foarte ridicate (>25) a reflectat o situație de limitare severă de fosfor, unde azotul a dominat clar și fitoplanctonul a putut suferi restricții de creștere din cauza deficitului de fosfor.

În anul 2024, raportul a coborât brusc la 7,3, ceea ce sugerează un aport considerabil de fosfor, probabil prin deversări agricole (îngrășăminte fosfatice) sau ape uzate insuficient epurate. În acest caz concentrațiile mari de fosfor creează un risc maxim de eutrofizare, deoarece fosforul devine disponibil în exces, iar azotul nu mai este factorul limitant.

Din perspectivă ecologică, raporturile ridicate N/P predispun ecositemul la eutrofizare dominantă de fosfor, în timp ce raporturile scăzute (ex. anul 2024) ar putea crea condiții pentru o limitare de azot. Oscilațiile în dinamica raportului Ntot/Ptot în fl. Nistru (2009–2024) indică o instabilitate structurală a raportului trofic N/P cu implicații majore pentru funcționarea ecosistemului acvatic, cu o alternanță între perioade de limitare în azot și în fosfor, cu riscuri ecologice diferite: înfloriri algale atunci când azotul (N) este deficitar (N/P < 10–16) și scăderea productivității atunci când fosforul (P) este deficitar (N/P > 25). Această instabilitate arată că ecosistemul se află într-o stare vulnerabilă.

Raportul N/P și pragurile trofice:

Conform literaturii de specialitate [122, 275, 73], raportul Ntot/Ptot reprezintă un indicator cheie al stării trofice:

N/P ≈ 16 – echilibru trofic (raportul Redfield).

N/P < 10 – sistem limitat în azot, predispus la dezvoltarea de alge fixatoare de azot (cianobacterii).

N/P > 30 – sistem limitat în fosfor, cu productivitate scăzută și risc redus de înfloriri algale.

Dinamica raportului Ntot/Ptot în râul Prut (2016-2024)

Râul Prut a prezentat o dinamică oscilantă și instabilă a raportului Ntot/Ptot, marcată de alternanța între ani. Analiza comparativă a raportului Ntot/Ptot relevă un dezechilibru pronunțat între azot și fosfor, cu tendința clară de dominanță a azotului total și de limitare fosforică, fenomen des întâlnit în ecosisteme dulcicole influențate de aporturi agricole și urbane [211]. Valorile numerice ale raportului Ntot/Ptot au oscilat între un minim de cca 7 (anul 2017) și un maxim de cca113 (anul 2021). Media multianuală (2016-2024) a fost de aproximativ 37, și un coeficient de variație cca 70%, ceea ce reflectă o instabilitate accentuată a raportului trofic Ntot/Ptot în timp (Fig. 4.4.2). Aceste valori depășesc considerabil pragurile ecologice descrise în bibliografie ceea ce sugerează că ecosistemul r. Prut se confruntă cu perioade alternante de limitare a fosforului și de supradimensionare a azotului.

Anii 2016-2017, raportul Ntot/Ptot a fost scăzut (7-10), cu valori apropiate de raportul clasic Redfield (16:1). Aceasta sugerează că ecosistemul s-a aflat într-un regim mai stabil, cu condiții relativ echilibrate între nevoile fitoplanctonului și resursele disponibile dar, totodată ecosistemul acvatic a prezentat condiții favorabile pentru dezvoltarea fitoplanctonului.

Anii 2018-2020, 2021 pot fi considerați ani cu dezechilibre majore, cu creșteri puternice ale raportului (28-52), dereminate de scăderi abrupte ale Ptot, ceea ce sugerează limitare fosforică accentuată. În anul 2021, raportul a atins un maxim critic, valoarea de 113, rezultat din concentrații ridicate de azot și un minim absolut al fosforului total (0,015 mgP/l), reflectând o stare de dezichilibru sever, în care fosforul devine factor limitativ absolut. În acest context, dezvoltarea fitoplanctonului este strict controlată de disponibilitatea fosforului, poate să reducă și să modifice compoziția comunităților algale [223], să reducă biodiversitatea și să favorizeze speciile tolerante la deficit de fosfor. În anii 2022-2023, raportul a rămas ridicat, > 30, dar ușor mai stabil, indicând persistența condițiilor de limitare fosforică, cu potențial de dezechilibre trofice.

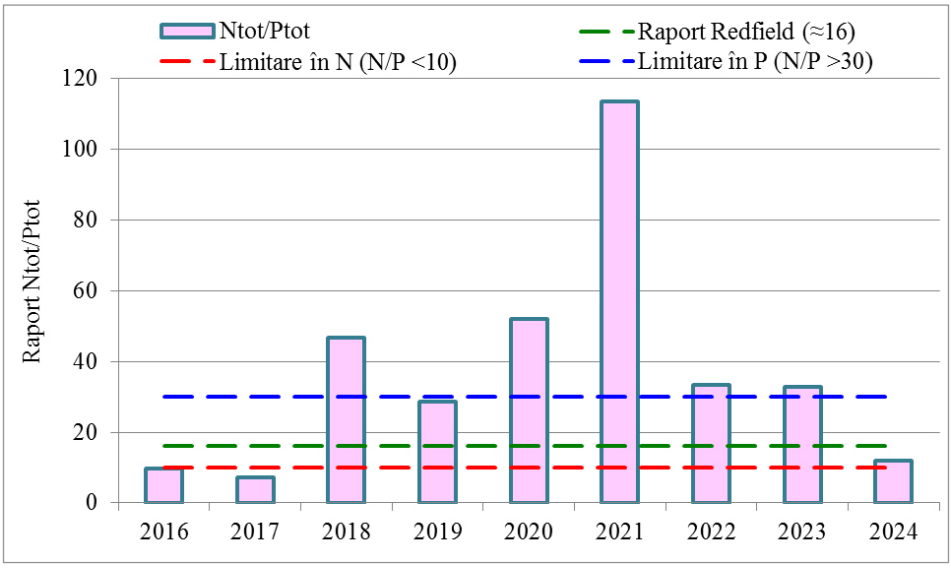


Fig. 4.4.2. Dinamica raportului Ntot/Ptot în r. Prut

În anul 2024, a fost o scădere a raportului (≈ 11,9), mai aproape de nivelurile ecologice normale, ceea ce arată o ameliorare temporară a balanței trofice. Creșterea conținutului de fosfor total (0,149 mgP/l) readuce ecosistemul acvatic într-o zonă de echilibru nutrițional mai favorabil.

Această alternanță între limitare azotică (rar întâlnit) și limitarea fosforică (dominantă) indică un echilibru fragil, succeptibil la schimbări antropice și climatice. Astfel ecosistemul acvatic al r. Prut a fost în majoritatea anilor controlat de fosfor, ceea ce îl face sensibil la orice aport suplimentar de fosfor (de exemplu, scurgeri agricole sau ape uzate netratate).

CAPITOLUL V

CALITATEA APEI FLUVIULUI NISTRU ȘI RÂULUI PRUT EVALUATĂ CONFORM CONȚINUTULUI ELEMENTELOR NUTRITIVE

În prezent, evaluarea calității apei reprezintă o componentă fundamentală în analiza funcționării ecosistemelor acvatice continentale, constituind baza proceselor de monitorizare, prognoză și management ecologic. Numai în baza cunoştinţelor despre mecanismele de pătrundere a elementelor chimice în apă şi modalităţile de evaluare ecologică a teritoriilor, permit de a determina nivelul iniţial de poluare al mediului acvatic în baza căruia se petrece evaluarea stării ecologice al mediului înconjurător conform parametrilor statistici de răspîndire a elementelor chimice [322]. Intensificarea acţiunii factorului antropic asupra ecosistemelor acvatice din ultimii ani, prin utilizarea îngrăşămintelor, evacuarea apelor puţin epurate, ş.a. a condus la poluarea ecosistemelor acvatice, atât a apelor de suprafaţă cât şi a celor subterane [Батенков В.А., 2002].

Apare necesitatea unei abordări ecologice complexe a resurselor acvatice, supravegherii şi controlului calităţii apelor [2, 13, 101].

Formarea compoziţiei chimice a apelor de suprafaţă este influenţată totodată de condiţiile climaterice în dependenţă de zonele geografice. În zonele cu climă umedă principalul factor este descompunerea rămăşiţelor vegetale în sol, activitatea organismelor; în zonele uscate – dizolvarea sărurilor din sol şi din rocile montane, procesele de evaporare precum şi metamorfizarea apelor. Procesele de migraţie a macro- şi microelementelor în ecosistemele acvatice cu eliberarea lor în stratul de apă sau în depunerile subacvatice la care în mod obligatoriu se alătură şi acţiunea factorului antropic determină în cele din urmă calitatea apei ecosistemelor acvatice. În urma proceselor de descompunere a compuşilor complecşi organici ca rezultat al pieirii organismelor şi plantelor acvatice se formează compuşi simpli care din nou sunt incluşi în circuitul elementelor. Indicele de calitate a apei a ecosistemelor acvatice poate să se schimbe în dependenţă de perioada sezonieră, de intensitatea dezvoltării şi pieirii fitoplanctonului.

Prin noţiunea de calitate a apei se subînţelege componenţa şi proprietatea apei de a fi potrivită (adecvată) pentru: anumite măsuri de aprovizionare cu apă (potabilă, irigare, gospodării piscicole ş.a), sănătatea umană, asigurarea funcţionării ecosistemelor acvatice naturale [171]. Aprecierea calităţii apei, în prezent a devenit o direcţie vastă şi importantă de cercetare prin elaborarea metodologiei de monitoring şi a diferitor tehnici de analiză [99, 105, 173, 209].

Calitatea apei reflectă interacțiunea complexă dintre parametrii fizici, chimici și biologici, influențată atât de procese naturale, cât și de impactul activităților antropice. În mod particular, în bazinele hidrografice de importanță strategică, precum fl. Nistru și r. Prut, analiza calității apei are o dublă relevanță: asigurarea resurselor de apă potabilă și protejarea biodiversității acvatice.

Monitorizarea calității apei implică determinarea sistematică a unor parametri fizico-chimici (temperatură, turbiditate, pH, oxigen dizolvat, conductivitate), chimici (ioni de amoniu, nitrați, nitriți, fosfați, siliciu, materie organică, metale grele) și biologici (fitoplancton, macrozoobentos, indicatori bacteriologici). Interpretarea integrată a acestor date permite caracterizarea stării ecologice și identificarea tendințelor de degradare sau ameliorare a ecosistemului.

De asemenea, prin corelarea parametrilor monitorizați cu activitățile antropice din bazin — agricultură intensivă, industrie, acvacultură, urbanizare, lucrări hidrotehnice – se pot identifica sursele de poluare punctuală și difuză, oferind fundament științific pentru măsurile de prevenție și remediere. În ultimele decenii, evoluția tehnologiilor de prelucrare a datelor a permis dezvoltarea unor modele complexe care utilizează algoritmi statistici, hidrodinamici pentru a prognoza evoluția calității apei în scenarii diferite de presiune ecologică și schimbări climatice. Aplicarea acestor principii pe fl. Nistru și r. Prut este deosebit de importantă, având în vedere statutul lor de surse majore de apă transfrontalieră, implicate atât în alimentarea populației, cât și în susținerea agriculturii, industriei și ecosistemelor naturale. Evaluările efectuate în ultimele decenii indică variații sezoniere și interanuale ale parametrilor cheie (nutrienți, oxigen dizolvat, particule în suspensie, materie organică), corelate cu regimul hidrologic, temperatura, precipitațiile și încărcările antropice.

Analiza proceselor de migrație, a dinamicii sezoniere și interanuale, precum și a surselor de pătrundere a elementelor nutritive în ecosistemele acvatice supuse cercetării a oferit o bază solidă pentru evaluarea stării ecologice a acestora. Studiul a vizat atât mecanismele naturale de transfer și transformare a nutrienților, cât și influențele antropice provenite din agricultură, industrie, așezări urbane, identificând traiectoriile acestora prin sistemele hidrografice și interacțiunile cu factorii hidrologici și fizico-chimici. Această abordare integrată ne-a permis nu doar caracterizarea fluxurilor biogeochimice, ci și aprecierea gradului de presiune exercitat asupra ecosistemelor acvatice de interes.

Pe baza datelor obținute, evaluarea calității apei a fost realizată conform articolului 8 din Directiva Cadru din domeniul apelor a Uniunii Europene (2000/60/EC) [69], care stabilește cerințele privind monitorizarea stării apelor de suprafață și clasificarea acestora în cinci clase de calitate, în funcție

de concentrațiile parametrilor de referință. Metodologia aplicată a respectat structura de monitorizare chimică și ecologică prevăzută de directivă, iar interpretarea rezultatelor a fost corelată cu limitele normative admise pentru corpurile de apă dulci.

Astfel, calitatea apei fl. Nistru și a r. Prut a fost apreciată pe baza valorilor medii anuale ale indicatorilor chimici monitorizați, cu raportare la standardele de clasificare utilizate la nivel național și european. Această procedură a permis identificarea zonelor și perioade cu risc ecologic crescut, estimarea tendințelor de modificare a stării de calitate și fundamentarea măsurilor de management hidrochimic, orientate spre reducerea presiunilor antropice, menținerea biodiversității și asigurarea unui regim ecologic durabil al acestor importante resurse transfrontaliere.

Analiza chimică a apei constituie unul dintre pilonii fundamentali ai evaluării calității ecosistemelor acvatice, furnizând date esențiale pentru înțelegerea ciclurilor biogeochimice, a productivității ecosistemelor și a riscurilor asociate poluării. În contextul fluviului Nistru și al râului Prut, indicatorii elementelor biogene – în special cei ce conțin azot și fosfor – prezintă o importanță deosebită, având o influență directă asupra proceselor trofice, a echilibrului biologic și a fenomenelor de eutrofizare (Tab. 5.1).

Tabelul 5.1. Parametri relevanți și rolul acestora în clasificare

Parametru	Denumire	Funcție ecologică / Relevanță în evaluare
$N\text{-}NH_4^+$	Ionii de amoniu	Indică poluare organică recentă; toxic pentru organisme acvatice
$N\text{-}NO_2^-$	Ionii de nitrit	Indicator al dezechilibrului ciclului azotului; toxicitate directă
$N\text{-}NO_3^-$	Ionii de nitrat	Nutrient esențial, poate genera eutrofizare
Ntot	Azot total (sumă azot mineral + organic)	Indică încărcare trofică generală
Pmin ($P\text{-}PO_4^{3-}$)	Fosfor mineral (ortofosfați)	Nutrient limitativ în multe sisteme acvatice; eutrofizare
Ptotal	Fosfor total (mineral + organic)	Indicator integrator al stării trofice și potențialului eutrofic

Clasificarea calității apei conform parametrilor chimici ai Directivei-cadru 2000/60/CE

Directiva-cadru a apelor (WFD, 2000/60/CE) stabilește o structură comprehensivă pentru protecția ecosistemelor acvatice, impunând monitorizarea și clasificarea corpurilor de apă de suprafață în cinci clase de calitate ecologică, de la „foarte bună" la „foarte poluată", în funcție de concentrațiile anumitor parametri fizico-chimici și biologici [346]. Evaluarea chimică urmărește ca aceste ape să fie încadrate în clasele de calitate, comparând indicatorii măsurați cu praguri de referință, adoptate de statele membre pe baza caracteristicilor locale și hidrologice.

Bazat pe comparația între datele obținute și pragurile de referință, apele sunt încadrate în una din cele cinci clase: clasa I (*foarte bună*), clasa II (bună), clasa III (*poluată moderat*), clasa IV (*poluată*), clasa V (*foarte poluată*). Calitatea apei fluviului Nistru şi râului Prut s-a evaluat în funcţie de valorile medii anuale.

5.1. Estimarea calității apei în fluviul Nistru

Analiza pe termen lung a evidențiat că fl. Nistru are, în majoritatea timpului și a punctelor de monitorizare, o calitate a apei corespunzătoare utilizărilor ecologice și piscicole, dar rămâne vulnerabil la episoade sezoniere de creștere a concentrației de amoniu, corelate cel mai probabil cu activități antropice locale și cu variațiile hidrologice și climatice.

Calitatea apei conform conținutului ionilor de amoniu ($N\text{-}NH_4^+$) se situează preponderent în clasele I și II (aproape 70%), ceea ce indică o stare bună privind ionii de amoniu. Totuși, peste 22% din situații arată o calitate moderată, iar aproximativ 9% slabă sau foarte slabă (Fig. 5.1.1), ceea ce semnalează perioade cu risc ecologic sporit, în special vara anilor 2017 și 2018, respectiv la stația Varnița și la Sucleia, când procesele biologice și temperaturile ridicate pot intensifica transformările ionilor de amoniu și pot reduce oxigenarea. Clasificarea în clasele a IV-a și a V-ea de calitate, deși sporadică, marchează apariția unor condiții hidrochimice critice, cu potențial ridicat de afectare a funcțiilor ecologice ale ecosistemului acvatic. Aceste depășiri pot fi corelate cu intensificarea proceselor de degradare a materiei organice, scăderea debitului și creșterea temperaturii apei, care reduc capacitatea de oxidare a amoniului către forme mai stabile (nitriți și nitrați). În plus, aporturile din activități agricole și evacuări insuficient epurate din aglomerările umane pot contribui semnificativ la acumularea azotului de amoniu.

Per ansamblu, monitorizarea concentrațiilor de $N\text{-}NH_4^+$ evidențiază că fl. Nistru, deși menține în general o calitate bună a apei, este susceptibil la episoade de creșteri locale și sezoniere ale azotului redus, cu posibile

implicații asupra biodiversității, echilibrelor trofice și siguranței utilizărilor potabile și piscicole.

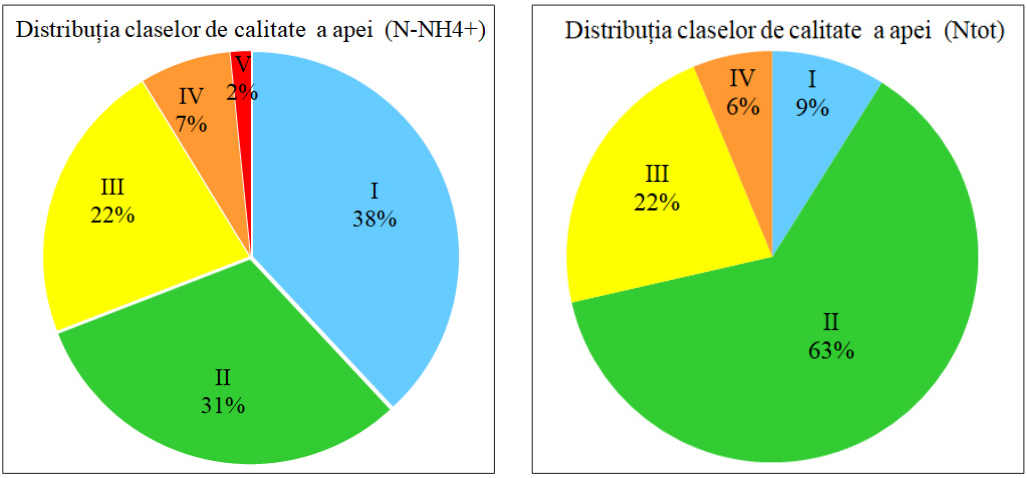


Fig. 5.1.1. Distribuția procentuală a claselor de calitate a apei fl. Nistru după ionii de amoniu ($N\text{-}NH_4^+$) și azot total (Ntot), 2016–2024

Analiza concentrațiilor de **$N\text{-}NO_2^-$** a evidențiat o variabilitate relativ redusă în timp și spațiu, majoritatea înregistrărilor încadrându-se în clasele de calitate I și II, corespunzătoare unor ape cu impact trofic redus și stabilitate ecologică relativ bună, dar cu anumite presiuni de poluare. Valorile încadrate în clasa a III-ea, au fost relativ rare, observate punctual în anii 2016, 2018, 2019, 2021 și 2023**,** indică o ușoară creștere a presiunii antropice și potențialul apariției unor dezechilibre sezoniere, în special în perioadele de vară și toamnă, când activitatea biologică este mai intensă și procesele de mineralizare pot accelera acumularea de compuși azotați intermediari, cum este nitritul sau pot fi asociate cu aport de ape uzate insuficient epurate**,** procese de reducere parțială a nitraților**,** sau evenimente hidrologice (scăderea debitului, stagnare). Clasele a IV-a și a V-ea de calitate nu au fost identificate în mod constant în seriile de date analizate, ceea ce subliniază că nu s-au înregistrat episoade critice pe termen lung pentru acest parametru, iar potențialul de eutrofizare legat de nitriți rămâne scăzut.

Per ansamblu, analiza conținutului de azot total (**Ntot**) în fl. Nistru evidențiază un ecosistem moderat poluat, cu predominanță a apei de calitate clasa a II-a pe toate perioadele sezoniere (cca 65-70%), însă cu variații spațiale și temporale semnificative. Clasele III și IV, care indică poluare și poluare accentuată, apar în aproximativ un sfert din cazuri (Fig. 5.1.2), fiind asociate probabil cu aporturile antropice accentuate sau cu sectoarele cu influențe locale semnificative. Iar apariția clasei I, prezentă doar în aproximativ 8–10% din stații, semnalează sectoare cu impact redus asupra ecosistemului.

Predominanța claselor II și III (peste 58%) arată că fl. Nistru se află, din perspectiva conținutului de fosfor mineral, într-o zonă de vulnerabilitate trofică, cu un echilibru ecologic fragil, ușor influențabil de activitățile antropice și de regimul hidrologic. Prezența claselor IV și chiar V, deși minoritară, semnalează riscul de episoade locale de eutrofizare severă cu potențial de colaps ecologic în anumite sectoare sau perioade.

În ansamblu, analiza conținutului de fosfor mineral (Pmin) evidențiază că fl. Nistru prezintă sectoare cu apă moderat poluată, de clasa II–III (50%), vulnerabilitate trofică, cu un echilibru ușor influențat de activitățile antropice și de regimul hidrologic (Fig. 4.5.2). Iar perioadele de vară și anii recenți (2024) arată sectoare cu încărcare accentuată, clasele IV–V, semnalând risc local de eutrofizare severă în anumite sectoare sau perioade.

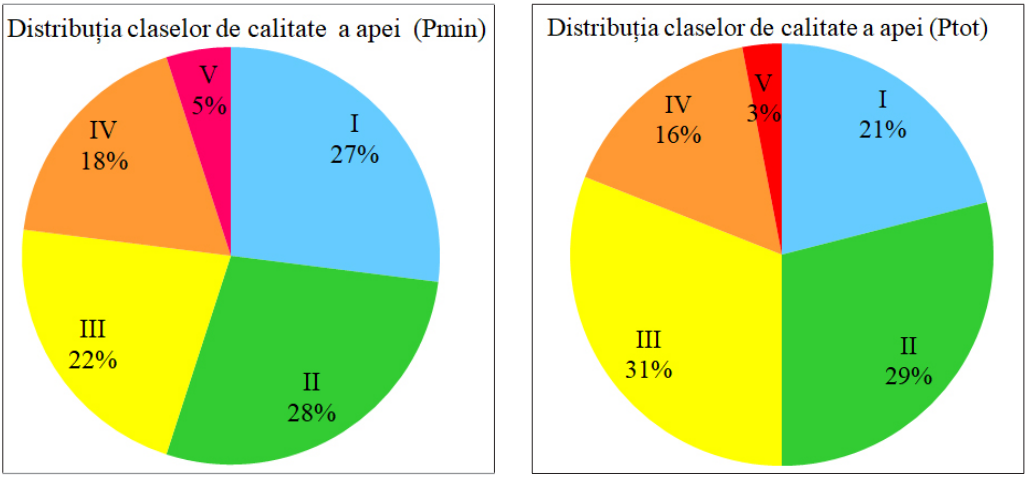


Fig. 5.1.2. Distribuția procentuală a claselor de calitate a apei fl. Nistru după fosforul mineral (Pmin) și fosfor total (Ptot), 2016–2024.

Calitatea apei fluviului Nistru este predominant moderată, cu o preponderență a claselor II–III, indicând un ecosistem acvatic în general stabil, dar cu sectoare punctuale supuse presiunilor antropice, în special în perioadele de vară și toamnă, când aporturile agricole, urbane și industriale favorizează creșterea concentrațiilor de nutrienți. Fosforul mineral și cel total prezintă variații mai accentuate decât azotul total, evidențiind riscul de eutrofizare locală, mai ales în anii recenți (2024) și la stațiile cu clasa IV–V. Apariția clasei I, prezentă doar în 21% din stații, semnalează sectoare cu impact redus asupra ecosistemului și cu un echilibru trofic favorabil, însă prezența constantă a claselor III–V indică necesitatea monitorizării continue și a implementării unor măsuri de reducere a surselor de poluare, în special a celor difuze din agricultură și a aporturilor urbane, pentru menținerea calității ecologice a fluviului și prevenirea fenomenelor de eutrofizare.

5.2. Estimarea calității apei în râul Prut

Analizând valorile concentrațiilor de ioni amoniu (N-NH4) în râul Prut pe perioada 2016–2024, s-a observat o evoluție semnificativă a calității apei, cu variații sezoniere și interanuale relevante pentru starea ecologică a ecosistemului acvatic. În anii 2016–2017, apa râului a prezentat o calitate oscilantă, cuprinsă între clasele I și III, ceea ce a indicat episoade de încărcare organică moderată, mai ales în timpul verii și toamnei. Clasele II și III au predominat în aceste sezoane, reflectând aportul antropic crescut (ape uzate, agricultură, scurgeri difuze). Episoadele de primăvară, însă, arată de regulă valori mai bune (clasa I–II), asociate cu debitul sporit și efectul de diluție. În perioada anilor 2018–2019, calitatea apei s-a degradat vizibil: majoritatea punctelor de monitorizare s-au încadrat în clasa III, iar unele valori au atins limita superioară a clasei II. Aceasta sugerează o presiune ecologică mai accentuată, posibil corelată cu scăderea debitelor estivale și intensificarea proceselor de descompunere a materiei organice. În anii 2020–2021 s-a constatat o îmbunătățire considerabilă a calității apei. Episoadele de clasa III rămân ocazionale și de scurtă durată, fără a compromite starea generală și doar singurul episod de clasa IV (2021) sugerează o poluare accidentală punctuală. În toată perioada de cercetare nu a fost înregistrată clasa a V-ea, ceea ce indică că nu s-au produs poluări extreme în intervalul monitorizat.

În baza evoluției concentrațiilor de nitriți ($N\text{-}NO_2^-$), s-a observat o dinamică clară a calității apei r. Prut. În perioada 2016–2018 au predominat clasa a II-a, ceea ce reflectă o calitate bună a apei, cu doar câteva episoade izolate de clasa III care indică situații punctuale de încărcare mai mare. Între anii 2019-2020 se menține aceeași tendință a clasei II, dar apar și valori de clasa I în anumite stații, semn al unor condiții ecologice mai favorabile. Intervalul anilor 2021–2023 a marcat o tranziție evidentă către clasa I, demonstrând o ameliorare semnificativă a calității apei și reducerea impactului poluării cu nitriți. În anul 2024 se menține o stabilitate generală în clasa II, cu apariții sporadice de clasa III, ceea ce sugerează existența unor factori locali de presiune, însă fără a afecta semnificativ tendința generală.

Calitatea apei în r. Prut conform azotului total se poate caracteriza astfel: predomină apele curate și bune (clasele I–II), cu episoade sporadice de poluare moderată (clasa III), în special în perioadele de vară și toamnă ale anilor mai recenți (2022–2023). Se remarcă o ușoară tendință de creștere a concentrației de azot total în ultimele sezoane analizate.

Pe perioada analizată, calitatea apei în r. Prut conform conținutului de fosfor mineral a variat de la foarte bună (clasa I) la moderat poluată (clasa III–IV). În primii ani (2016–2017), fosforul a fost mai ridicat, în timp ce în perioada anilor 2018-2022 prezintă valori foarte bune, cu o deteriorare ușoară în 2023-2024, semnalând episoade locale de poluare.

Calitatea apei conform conținutului de fosfor total variază între clasa I (foarte bună) și clasa III (moderată), cu perioade mai afectate în anii 2016-2017 și episoade punctuale de poluare în anii 2023-2024. Comparativ cu fosforul mineral, fosforul total arată mai frecvent valori ridicate la stațiile mai influențate de activitățile antropice.

Estimarea calității apei și monitorizarea constantă a parametrilor chimici ai ecosistemeleor acvatice investigate sunt esențiale pentru prevenirea poluării și protecția lor. Monitorizarea continuă permite identificarea rapidă a episoadelor de poluare, ghidând măsurile de intervenție și asigurând o gestionare durabilă a resurselor de apă. Astfel, aceste activități reprezintă un instrument indispensabil pentru menținerea calității apei și echilibrului ecologic în bazinele lor hidrografice.

BIBLIOGRAFIE

1. Abid A. Eutrophication: Causes, Consequences and Control. Springer Science, vol.2, 2014, 260 p.
2. Acord privind cooperarea pentru protecţia şi utilizarea durabilă a apelor Prutului şi Dunării. În: Revista Apelor, 2010, nr. 10. p. 5.
3. Adams W., Kimerle R., Mosher R. Aquatic safety assessment of chemicals sorbed to sediments. In: Aquatic Toxicology and Hazard Assessment, 1985, p. 429-453.
4. Addiscott T., Whitmore A., Powlson D. (1991). Farming, fertilisers and the nitrate problem. C.A.B. International, Wallingford.1991.
5. Ahamefula N. Impact of hypoxia on the community structure of benthic macroinvertebrates of Lagos lagoon, Nigeria In: J. Appl. Sci. Environ. Manag., 2016.
6. Allott T. et al. The impact of nitrogen deposition on upland surface waters in Great Britain: a regional assessment of nitrate leaching. In: Water, Air and Soil Pollution, nr.85, 1995, p. 297 – 302.
7. Anderson K., Goodyear L. Evaluating Seasonal Nitrate Dynamics as an Indicator of Eutrophication in Freshwater Ecosystems. In: Ecological Indicators, 135, 2022.
8. Andreev N., Zubcov E., Ene A., Trombitsky I., Kovalyshyna Sv., Matygin A. Assessing the impact of hydropower construc-tions on functioning of Dniester and Prut rivers ecosystems within the hydroeconex project In: X-th International Conference of Zoologists „Sustainable use and protection of animal world in the context of climate change", 16-17 September, 2021, pp. 20-24. ISBN 978-9975-157-82-7.
9. Ansar A., Khad F. Eutrophication. In: An Ecological Vision. The Botanical Review, 2005, vol. 71(4), p. 449-82.
10. Aston, S. 1983. Natural water and atmospheric chemistry of silicon. In Aston, S. (ed.): Silicon geochemistry and biogeochemistry. Academic Press, Inc., London. p. 77-100.
11. Asunción R., David X. Ioannis M. et all. A biological and nitrate isotopic assessment framework to understand eutrophication in aquatic ecosystems. In: Science of The Total Environment Volume 715, 2020. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136909
12. Azevedo A. et al. Combined ecological risks of nitrogen and phosphorus in European freshwaters. In: Environmental Pollution, 2015, vol. 200, p. 85-92.
13. Balmuş L. Prevenirea poluării mediului înconjurător ca mijloc de protecţie şi conservare a resurselor regenerabile [apa şi solul]. În: Probleme actuale ale urbanismului şi amenajării teritoriului, 2008, vol. 2, p. 17-21.
14. Baulina O. Ultrastructural Plasticity of Cyanobacteria. Berlin:Springer, 2012, 203 p.
15. B-Béres V., Stenger-Kovács C., Buczkó K., Padisák J., Selmeczy G., Lengyel E., Tapolczai K. Ecosystem services provided by freshwater and marine diatoms. In: Hydrobiologia, V. 850, 2023, p. 2707–2733. https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/s10750-022-04984-9.pdf
16. Berman T., Chava S. Algal growt on organic compounds as nitrogen sources. In: Journal of Plankton Research, vol.21, nr. 8, 1999, p. 1423-1437.
17. Berner R., Lasaga A., Garrels R., The carbonate-silicate geochemical cycle and its effect on atmospheric carbon dioxide over the past 100 million years Am. J. Sci., 283, 1983, pp. 641-683.

18. Berner R. , Weathering, plants, and the long-term carbon cycle, Geo-chim. Cosmochim. Acta, 56, 1992, p. 3225 – 3231.
19. Beusen A., Bouwman A., Vvan Beek L., Mogollón J., Middelburg J. Global riverine N and P transport to ocean increased during the 20th century despite increased retention along the aquatic continuum In: Biogeosciences 13, 2016, p. 2441–2451. doi: 10.5194/bg-13-2441-2016
20. Bijay-Singh, Craswell E. Fertilizers and nitrate pollution of surface and ground water: an increasingly pervasive global problem. In: SN Appl. Sci. 3, 2021, p. 518. https://doi.org/10.1007/s42452-021-04521-8.
21. Birchall J. et al. Acute toxicity of aluminium to fish eliminated by silicon-rich acid waters. In: Nature vol. 338, 1989, p. 146-48.
22. Boesch D. Barriers and bridges in abating coastal eutrophication In: Front. Mar. Sci., V. 6, 2019, p. 123
23. Boian I., Gîlcă G. Rezultatele expediţiei ecologice complexe „Prut 2011”. În: Mediul Ambiant, 2011, nr 4. p. 36-40.
24. Borodin N. Conținutul elementelor biogene în apele râului Bâc în primăvară anului 2018 În: International Symposium „Functional ecology of animals”, dedicated to the 70th anniversary from the birth of academician Ion Toderaș, 2018, pag. 381-387. https://doi.org/10.53937/9789975315975.71
25. Borodin N. Dinamica sezonieră a formelor minerale de azot şi fosfor în apa fluviului Nistru În: Materialele Simpozionului național „Starea ecosistemelor acvatice transfrontaliere ale Republicii Moldova”, ed. I-a, Chișinău, Republica Moldova, 14 noiembrie 2024, pag. 68-75.
26. Borodin N. Fosforul mineral şi organic în rîul Prut 2012-2014. In: Sustainable use and protection of animal world diversity. Intern. Symp. dedicated to 75th anniversary of Professor Andrei Munteanu, Chişinău, 2014, p. 190-191.
27. Borodin N. The content of nitrogen and phosphorus compounds in the inferior sector of Prut river during 2014. In: Annals of the University Dunarea de Jos of Galati, Fascicle II – Mathematics, Physics, Theoretical Mechanics, 2015, vol. 38, Issue 2, p. 226-231.
28. Borodin N. The dynamics of nitrogen and phosphorus concentrations in aquatic sediments of the Dubasari Reservoir. In: Actual problems of protection and sustainable use of the animal world diversity, 2011, p. 159-161.
29. Borodin N. The migration of biogenic elements in the system water-suspension in the Dubossary Lake in relation to natural and anthropogenic factors. In: Geological and bioecological problems of the Nord Black See Coast, 2012, p. 34-37.
30. Borodin, N., Zubcov, E., Bagrin, N. Calitatea apei râului Botna și influența asupra fluviului Nistru. In: Education through research for a prosperous society, 12th edition: Materialele conf., 1-2 martie 2025. Chișinău: UPSC, 2025, Vol. 1, p. 78 – 84. https://drive.google.com/file/d/1i7dP-FnxN4DFr593FMa9yFEBbTtfLkHK/view
31. Boström B. et al. Exchange of phosphorus across the sediment-water interface. In: Hydrobiologia, 1988, nr. 170, p. 229-244.
32. Bouwman A., Van Drecht G., Knoop J., Buesen A., Meinardi C. Exploring changes in river nitrogen export to the world’s oceans. In: Global Biogeochemical Cycles 19: GB1002, 2005. DOI:10.1029/ 2004GB002314.
33. Bowesa M. et al. Modelling of phosphorus inputs to rivers from diffuse and point sources. In: Science of the total environment, 2008, vol. 395, p. 125-138.

34. Bratco Sv., Bunduchi E. Impactul terminalului de la Giurgiuleşti asupra luncii Prutului Inferior. În: Chimia ecologică şi estimarea riscului chimic, 2010, p. 94.
35. Brock T. Nitrogen and phosphorus budgets of a nymphaid-dominated system. In: Hydrobiol. Bull., vol. 15, nr. 3, 1981, p.191-192.
36. Bulat D., Bulat Dm., Șaptefrați N., Fulga N., Chelmenciuc R., Cebanu A. Starea ihtiofaunei ecosistemelor acvatice din Republica Moldova în anul 2024 În: Materialele Simpozionului național „Starea ecosistemelor acvatice transfrontaliere ale republicii Moldova", Chișinău, 2024, p. 127-142. ISBN 978-9975-62-810-5. https://doi.org/10.53937/sea2024.14
37. Bulat Dm., Bulat D., Toderaș I.n, Usatîi M., Zubcov E., Ungureanu L. Biodiversitatea, Bioinvazia și Bioindicația (în studiul faunei piscicole din Republica Moldova. Monografie. 2014, 430 p. ISBN 978-9975-120-38-8.
38. Burri N., Weatherl R., Moeck C., Schirmer M. A review of threats to groundwater quality in the Anthropocene. In: Sci. Total Environ., 684 (2019), p. 136-154, 10.1016/j.scitotenv.2019.05.236
39. Burt T., Heathwaite A., Johnes P., Stream water quality and nutrient export in the Slapton catchments, Field Studies, 1996, V.8(4), p. 613–627.
40. Caron A., Gobler C., Boneillo G., Debenham C. Nutrient limitation, organic matter cycling, and plankton dynamics during an Aureococcus anophagefferens bloom. In: Aquatic Microbial Ecology, 2004, 35(1), p. 31–43.
41. Calitatea apei. Prelevare. Partea 6: Ghid pentru prelevările efectuate în râuri şi cursuri de apă. Chişinău: INSM, 2011. 23 p.
42. Calmaţuchi L., Cozari L., Melentiev E. Studiul compoziţiei chimice şi estimarea gradului de poluare a apei r. Bîc, secţiunea mun. Chişinău. În: Învăţământul universitar din Republica Moldova la 80 de ani, 2010, vol. 3, p. 3-10.
43. Calmîc-Juravschi L. Protecţia râurilor din Moldova. Chișinău:Evrica, 2007. 80 p.
44. Camargo J., Alonso A. Ecological and toxicological effects of inorganic nitrogen pollution in aquatic ecosystems: A global assessment. In: Environment International, 2006, vol. 32, p. 831-849.
45. Candu T. Caracteristica hidrochimică a apelor fluviului Nistru în porţiunea s. Naslavcea – or. Dubăsari. În: Noosfera, 2011, nr 5. p. 95-98.
46. Canfield D., Glazer A., Falkowski P. Science 2010, Vol 330, Issue 6001, pp. 192-196.
47. Capone D. et al. Nitrogen in the marine environment. NY: Elsevier, 2008, 1705 p.
48. Carlisle E. Silicon as an essential trace element in animal nutrition. In: Ciba Found Symp. 1986, p. 123-139.
49. Carpenter, S. R., Caraco, N. F., Correll, D. L., Howarth, R. W., Sharpley, A. N., & Smith, V. H. (1998). Nonpoint pollution of surface waters with phosphorus and nitrogen Ecological Applications, 8(3), 559–568. https://doi.org/10.1890/1051-0761(1998)008[0559:NPOSWW]2.0.CO;2
50. Carpenter, S.R. (2008). Anthropogenic impacts on freshwater nutrient cycles. Ecological Applications.
51. Casey H., Clarke R. T. and Smith S. M., Increases in nitrate concentrations in the River Frome (Dorset) Catchment related to changes in land use, fertiliser applications and sewage input, Chem. Ecol., 1993, 8, 105–117.
52. Cavallini E., Viaroli P., Naldi M. et all. Seasonal Variability and Hydrological Patterns Influence the Long-Term Trends of Nutrient Loads in the River Po. In: Journals Water 2024, 16(18), 2628. https://doi.org/10.3390/w16182628

53. Cazac V. ş.a. Resursele acvatice ale Republicii Moldova. Apele de suprafaţă. vol. I. Chişinău: Ştiinţa, 2007. 248 p.
54. Chand R., Sahoo P. Effect of nitrite on the immune response of freshwater prawn Macrobrachium malcolmsonii and its susceptibility to Aeromonas hydrophila. Aquaculture. 2006;258:150–156. doi: 10.1016/j.aquaculture.2006.05.001.
55. Chaowei H., Jianmin Z., Yuanqing M. et al. Impact of summer hypoxia on macrobenthic communities in a semi-enclosed bay: A long-term observation in the North Yellow sea of China. In: Environmental Research, Volume 258, 2024. https://doi.org/10.1016/j.envres.2024.119433
56. Chenfei Y., Chao F., Yuhang L., Zheng C., Yan S., Xiaohui L., Lin Z., Chengxu Z., Jichang H. Morphological and physicochemical characteristics, biological functions, and biomedical applications of diatom frustules. In: Algal Research. Volume 72, 2023, 103104. https://doi.org/10.1016/j.algal.2023.103104
57. Cheng Q. Perspectives in biological nitrogen fixation research In: Journal of Integrative Plant Biology (2008), 50 (7), 786-798vCODEN: JIPBAV; ISSN:1672-9072. (Blackwell Publishing Asia Pty Ltd.).
58. Ciorba P. Influența substanțelor biogene asupra ecosistemului râului Prut și fluviului Nistru pe parcursul anilor 2020-2023 În: Materialele Simpozionului „Starea ecosistemelor acvatice în contextual impactului antropic și a schimbărilor climatice”, Chișinău, 2023, p.33-38. ISBN 978-9975-62-623-1.
59. Cloern J. Our evolving conceptual model of the coastal eutrophication problem In: Mar. Ecol. Prog. Ser., V. 210, 2001, p. 223-253.
60. Conley D. Terrestrial ecosystems and the global biogeochemical silica cycle. Global Biogeochemical Cycles. V. 16 (4): 2002, 68–1–68–8. doi:10.1029/2002GB001894.
61. Corobov R., Ene A., Trombitsky I., Zubcov E., The Prut River under Climate Change and Hydro-power Impact. Sustainability, 2021. V. 13, issue 66. P. 1-17. https://doi.org/10.3390/su13010066https://www.mdpi.com/2071-1050/13/1/66
62. Corobov R., Trombitsky I, Matygin A, Onishchenko E. Hydropower impact on Dniester riverstreamflow. Environmental Earth Sciences, 2021, 80: 153. 12 p. https://doi.org/10.1007/s12665-021-09431-x
63. Crawford R., Allen G. Seawater inhibition of nitrite toxicity to chinook salmon. In: Transaction of the American Fisheries Society, vol.106, 1977, p. 105-109.
64. Cuker B. Grazing and nutrient interactions in controlling the activity and composition of the epilitic algal community of an arctic lake. In: Limnology Oceanography Journal, 1983, vol. 28 (1), p.133-141.
65. De La Rocha C., Brzezinski M., DeNiro M., A first look at thedistribution of the stable isotopes of silicon in natural waters. In: Geochim.Cosmochim. Acta, V. 64, 2000, p. 2467-2477.
66. Diaz R., Rosenberg R. (2008). Spreading dead zones and consequences for marine ecosystems. In: Science V. 321, 2008, p. 926–929. doi: 10.1126/science.1156401
67. Diaz, R., Rosenberg R., Sturdivant K. Hypoxia in estuaries and semi-enclosed seas, in Ocean Deoxygenation: Everyone’s Problem – Causes, Impacts, Consequences and Solutions, eds D. Laffoley and J.M. Baxter (Gland: IUCN), 2019, p. 85–102.
68. Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000, establishing a framework for Community action in the field of water policy. Official Journal of the European Communities, L 327/1.
69. Diudea M., Todor Ş., Igna A. Toxicologie acvatică. Cluj-Napoca: Dacia, 1986. 78 p.

70. Dodds W. Freshwater ecology: Concepts and environmental applications. Academic, 2002.
71. Dodds W., Welch E. Nitrate-based criteria for protection of aquatic life. In: Journal of Environmental Quality, 29(1), 2000, p. 56–63.
72. Dodds W., Smith V., Lohman K. Nitrogen and phosphorus relationships to benthic algal biomass in temperate streams, In: Can. J. Fish. Aquat. Sci., 59, 2002, p. 865–874.
73. Domingues R., Barbosa A., Sommer U. et all. Ammonium, nitrate and phytoplankton interactions in a freshwater tidal estuarine zone: potential effects of cultural eutrophication. In: Aquat Sci (2011) 73:331–343 DOI 10.1007/s00027-011-0180-0
74. Donald M., Glibert M., Burkholder M.. Harmful algal blooms and eutrophication: Nutrient sources, composition, and consequences. In: Estuar. Coasts 2002, 25, p. 704–726.
75. Dortch Q. The interaction between ammonium and nitrate uptake in phytolancton. In: Marine Ecology Progress Series, vol. 61, 1990, p.183-201.
76. Draft planul de management al bazinului hidrografic Prut 2016-2021. Chișinău, 2015, 87 p.
77. Drever J. The Geochemistry of Natural Waters. Surface and Groundwater environments. New-York: Prentice Hall, 2016, 437 p.
78. Duca Gh. ş.a. Impactul afluenţilor din dreapta asupra calităţii apelor fluviului Nistru în perioda de primăvară a anului 2009. În: Studia Universitatis. Ştiinţe ale naturii. USM, 2010, nr 1. p. 146-154.
79. Duca Gh., Goreaceva N. Resursele de apă. În: Starea mediului ambiant în Republica Moldova, 1999, p. 74-86.
80. Duff J., Triska F. Nitrogen biogeochemistry and surface-subsurface exchange in streams. In Streams and ground waters. SanDiego: AcademicPress, 2000. p. 197–220.
81. Durand P. et al. Nitrogen processes in aquatic ecosystems. In: The European Nitrogen Assessment. Sources, Effects and Policy Perspectives, 2011, p. 126-146.
82. Dvorak P. Selected specificity of aquarium fish disease. In: Bulletin VURH Vodnany, vol. 40, 2004, p. 101-108.
83. Effendi H. Water quality study for resource management and aquatic environment. Jakarta: Kanisius; 2003.
84. Einsle O., Rees DC. Structural enzymology of nitrogenase enzymes. In: Chem Rev. V. 120, 2020, p. 4969–5004.
85. Elser J. et al. Pelagic C:N:P Stoichiometry in a Eutrophied Lake: Responses to a Whole-Lake Food-Web Manipulation. In: Ecosystems, vol. 3, 2000, p. 293-307.
86. EPA (2023): Nitrate in Drinking Water: Health Effects and Treatment
87. Epstein E. Silicon. Ann. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol. 50, 1999, p. 641-664.
88. Erisman J. The European nitrogen problem in a global perspective. In: The European Nitrogen Assessment. Ch. II. Eds. Mark A. et al. Cambridge University Press, 2011, 31 p.
89. Esteves F. Fundamentos de Limnologia. Rio de Janeiro: Interciencia, 1998. 602 p.
90. European Commission. Council Directive 91/271/EEC of 21 May 1991 concerning urban waste water treatment. O.J. L135, 30.5. Brussels: European Commission.
91. European Environment Agency Eutrophication in Europe's coastal waters, European Environment Agency, Copenhagen, 2001, nr. 7, 96 p.
92. Fan W., Yangwei B., Qiuheng Z. et all. Degradation of Nitrogen, Phosphorus, and Organic Matter in Urban River Sediments by Adding Microorganisms Sustainability 2021, 13(5).
93. Galloway J., Aber J., Erisman J., Seitzinger S., Howarth R., Cowling E., Cosby B. The nitrogen cascade, In: BioScience, 53, no. 4, 2003, p. 341–356, 2-s2.0-0037389818.
94. Galloway J., Dentener F., Capone D., Boyer E., Howarth R., Seitzinger S. Nitrogen cycles: past, present, and future In: Biogeochemistry 70, 2004, p. 153–226.

95. Gao X., Fei F., Huo H., Huang B., Meng X., Zhang T., Liu B. Effect of acute exposure to nitrite on physiological parameters, oxidative stress, and apoptosis in Takifugu rubripes. Ecotoxicol. Environ. Saf. 2020;188:109878. doi: 10.1016/j.ecoenv.2019.109878.
96. Gao X., Fei F., Huo H., Huang B., Meng X., Zhang T., Liu W., Liu B.. Exposure to nitrite alters thyroid hormone levels and morphology in Takifugu rubripes. Comp. Biochem. Physiol. Part C Toxicol. Pharmacol. 2019;225:108578. doi: 10.1016/j.cbpc.2019.108578.
97. Ghaly A., Ramakrishnan V. Nitrogen sources and cycling in the ecosystem and its role in air, water and soil pollution, In: A critical review Journal of Pollution Effects & Control, 3(2), 2015, 136. https://doi.org/10.4172/2375-4397.1000136
98. Ghid de prelevare a probelor hidrochimice şi hidrobiologice. Chişinău, 2015. 64 p.
99. Gilpin L., Davidson K., Robert E. The influence of changes in nitrogen: silicon ratios on diatom growth dynamics. In: Journal of Sea Research, vol. 51, 2004, p. 21-35.
100. Gîlcă G. Monitoringul calităţii apelor de suprafaţă în Republica Moldova şi ralierea treptată la cerinţele Directivei Cadru a apei UE. În: Mediul Ambiant, 2011, nr. 2, p. 11-14.
101. Gladchi V. ş.a. Compoziţia chimică a apelor afluenţilor Nistrului din dreapta şi impactul acestora asupra fluviului Nistru. În: Interferenţe universitare – integrare prin cercetare şi inovare: ştiinţe naturale, exacte şi inginereşti, 2012, p. 50-52.
102. Golterman H. Physiological limnology: an approach to the physiology of lake ecosystems. In: Development in Water Science, vol. 23, 1975, p. 124-133.
103. Gomez I., Cramp R., Franklin C. Living in polluted waters: A meta-analysis of the effects of nitrate and interactions with other environmental stressors on freshwater taxa. In: Environ. Pollut., 261 (2020), Article 114091, 10.1016/j.envpol.2020.114091
104. Gonţa M. Rolul chimiei ecologice în cercetarea poluării şi dezvoltarea durabilă. În: Akademos, 2008, nr. 4, p. 26.
105. Goreaceva N. et al. Mineral forms of biogenic components in the waters of the Middle Nistru. In: The International Conf. dedicated to the 55th anniversary from the foundation of the Institute of Chemistry of the Academy of Sciences of Moldova, 2014, p. 158.
106. Granger J., Wankel S. Isotopic overprinting of nitrification on denitrification as a ubiquitous and unifying feature of environmental nitrogen cycling. Proc Natl Acad Sci USA. 2016 Oct 18;113(42):E6391-E6400. doi: 10.1073/pnas.1601383113
107. Green P., Vorosmarty C., Maybeck M., Galloway J., Peterson B., Boyer E. Pre-industrial and contemporary fluxes of nitrogen through rivers: a global assessment based on typology. In: Biogeochemistry 68, 2004, p. 71–105.
108. Griffith E. et al. Environmental phosphorus handbook. NY, London, Sydney, Toronto: Wiley-Interscience, 1973. 767 p.
109. Grimm N. Role of macroinvertebrates in nitrogen dynamics of a desert stream. In: Ecology, 1988, vol. 69 (6), p. 1884-1893.
110. Grosu V. Bazinul Nistrului aval de Tighina. În: Managementul integral al resurselor naturale din bazinul transfrontalier al fl. Nistru, 2004. p. 103-104.
111. Gruber N., Galloway J. An Earth-system perspective of the global nitrogen cycle In: Nature 451, 2008, p. 293-296. (doi: 10.1038/nature06592).
112. Gumovschi A., Scurtu A. Problema nitraţilor analizată în aspect cantitativ şi calitativ. În: Noosfera, 2010, nr. 3, p. 128-130.
113. Guidance on the Monitoring of Water Quality and Assessment of the Ecological Status of Aquatic Ecosystems, editors: Bileţchi Lucia, Zubcov Elena. Chişinău, 2021, 92 p. ISBN 978-9975-157-05-6.

114. Hackney I. et. al. Silicon is the link between tidal marshes and estuarine fisheries: a new paradigm. In: Concepts and Controversies in Tidal Marsh Ecology, 2000, p. 543-552.
115. Hall R. et al. How body size mediates the role of animals in nutrient cycling in aquatic ecosystems. In: The Structure and Function of Aquatic Ecosystems, 2007, p. 286-305.
116. Hallegraeff G. A review of harmful algal blooms and their apparent increase. In: Phycologia, V. 32, 1993, p. 79–99.
117. Hallmark C., Wilding L., Smeck N. Silicon. In Methods of soil analysis, Part 2. Chemical and microbiological properties – Agronomy Monograph no. 9 (2nd edition), 1982, p. 263-273.
118. Hardy R., Burns R. Biological nitrogen fixation. In: Annual Review of Biochemistry, 37, 1968, p.331.
119. Harris D.., Badalyan A., Seefeldt L. Mechanistic insights into nitrogenase FeMo-cofactor catalysis through a steady-state kinetic model. In: Biochemistry, V. 61, 2022, p. 2131–2137.
120. Harry B., Kroeze C. Excessive nitrogen and phosphorus in European rivers: 2000–2050 In: Ecological Indicators Volume 67, August 2016, Pages 328-337.
121. Hecky R. Nutrient limitation of phytoplankton in freshwater and marine environments: A review of recent evidence on the effects of enrichment. In: Limnology and Oceanography Journal, vol. 33 (4, part 2), 1988, p. 196-822.
122. Hernández I., Niell F., Whitton B. Phosphatase activity of benthic marine algae. An overview. In: Journal of Applied Phycology, vol. 14, 2002, p. 475-487.
123. Hildebrand M., Wetherbee R. Components and control of silicification in diatoms. In: Silicon Biomineralization: Biology, Biochemistry, Molecular Biology, Biotechnology, vol. 33, 2003, p. 11-57.
124. Holland P. Introduction: reactivity of nitrogen from the ground to the atmosphere. In: Chem Rev., V. 120, 2020, p.4919–20.
125. House W. et al. Dissolution of silica and the development of concentration profiles in freshwater sediments. In: Applied Geochemistry, vol. 15, 2000, p. 425–438.
126. Howarth R., Marino R. Nitrogen as the limiting nutrient for eutrophication in coastal marine ecosystems: Evolving views over three decades. In: Limnology and Oceanography, vol. 51, 2006, p. 364-376.
127. Huang C., Wang X., Yang, H. et all. Satellite data regarding the eutrophication response to human activities in the plateau lake Dianchi in China from 1974 to 2009. In: Sci. Total Environ., 485–486, 2014, p. 1–11.
128. Humborg C., Conley D., Rahm L., Wulff F., Cociasu A., Ittekkot V. Silica retention in river basins: Far-reaching effects on biogeochemistryand aquatic food webs in coastal marine environments, In: Ambio, V. 29, 2000, p. 45 –50.
129. Hurd, D. Physical and chemical properties of siliceous skeletons. In Aston, S. (ed.): Silicon geochemistry and biogeochemistry. Academic Press, London. 1983, p. 187-244.
130. Irimie F. Elemente de biochimie. Cluj-Napoca: Erdelyi Hirado, 1998. 370 p.
131. Ittekot V. et al. Silicon cycle. Human perturbations and impacts on aquatic systems. Washington, DC: IslandPress, 2009. 275 p.
132. Ittekot V., Humborg C, Schafer F. Hydrological alterations and marine biogeochemistry: a silicate issue? In: Bioscience, vol.50, 2000, p. 776-782.
133. Ivanov V. Influence of climate changes on water resources in Moldova. In: Chemistry Journal of Moldova, 2012, nr. 1 (7), p. 119-121.
134. Ivanova A., Jurminskaia O. Estimarea unor indicatori ai funcționării ecosistemului râului Prut în anii 2020-2023 În: Materialele Simpozionului „Starea ecosistemelor acvatice în

contextual impactului antropic și a schimbărilor climatice", Chișinău, 2023, p. 22-26. ISBN 978-9975-62-623-1. DOI: https://doi.org/10.53937/sea2023.02
135. Jennifer B. Anne G. et al. Differential Effects of Nitrate and Ammonium Enrichment in Coastal Wetlands. In: Bioscience. 2020 9; 70(12), p. 1108-1119.
136. Jeppsen E. et al. Climate change effects on nitrogen loading from cultivated catchments in Europe: implications for nitrogen retention ecological state of lakes and adaptation. In: Hydrobiologia, vol. 663 (1), 2011, p. 1-21.
137. Jerry L., Ronald F. Nitrogen in the Environment: sources, problems, and management. Amsterdam, Boston: Academic Press/Elsevier, 2008, 702 p.
138. Jesper H. et al. Eutrophication in the Baltic Sea. An integrated thematic assessment of the effects of nutrient enrichment in the Baltic Sea region. In: Baltic Sea Environment Proceedings 115B, 2009, 148 p.
139. Jia Hong-Peng, Quadrelli, Elsje Chemical Society Reviews (2014), 43 (2), 547-564CODEN: CSRVBR; ISSN:0306-0012. (Royal Society of Chemistry).
140. Jickells T., Buitenhuis E., Altieri K., Baker A., Capone D., Duce R. et al. (2017). A reevaluation of the magnitude and impacts of anthropogenic atmospheric nitrogen inputs on the ocean. In: Glob. Biogeochem. Cycles, V. 31, 2017, p. 289–305.
141. Jones L., Clark, H. Autumnal Increase of Nitrate Concentrations Due to Organic Matter Mineralization. In: Hydrobiologia, 742(1), 2015, p. 45–57.
142. Ju X., Xing G., Chen X., et all. Reducing environmental risk by improving N management in intensive Chinese agricultural systems. Proceedings of the National Academy of Science, USA, 2009, p. 3041– 3046.
143. Jurminskaia O., Bagrin N., Zubcov E. Impactul factorilor climatici și antropici asupra stării ecologice a râurilor Nistru și Prut din Republica Moldova în perioada actuală (2020-2023) În: Simpozionul național „Starea ecosistemelor acvatice în contextul impactului antropic și al schimbărilor climatice 2023'', Chișinău, Moldova, 13 noiembrie 2023, p. 4-21, https://doi.org/10.53937/sea2023.01
144. Jurminskaia O., Șubernețkii I., Negru M., Zubcov E., Bagrin N. Aspecte metodologice de evaluare a calității apei râurilor Nistru și Prut pe baza parametrilor cantitativi ai bacterioplanctonului În: Materialele Simpozionului național „Starea ecosistemelor acvatice transfrontaliere ale Republicii Moldova", ed. I-a, Chișinău, 14 noiembrie 2024, pag. 82-90.
145. Jurminskaia O., Zubcov E., Ene A. Monitoring of aquatic ecosystems based on biological parameters. Academician L.S. Berg – 145. International Conference. Bender: Eco-TIRAS, 2021.
146. Jurminskaia O., Bagrin N., Zubcov E. Evaluarea schimbărilor componenței chimice și calității apei în bazinul hidrografic al fluviului Nistru În: Materialele Simpozionului „Modificări funcționale ale ecosistemelor acvatice în contextul impactului antropic și al schimbărilor climatice", 2020, pag. 10-16. https://doi.org/10.53937/9789975151979.02
147. Kalescky R., Kraka E., Cremer D. Identification of the strongest bonds in chemistry. In: J. Phys Chem A., V. 117, 2013, p.8981–95.
148. Kazakis N., Matiatos I., Ntona M. et all. Origin, implications and management strategies for nitrate pollution in surface and ground waters of Anthemountas basin based on a δ15N-NO_3^- and δ18O-NO_3^- isotope approach. In: Science of The Total Environment Volume 724, 2020. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138211
149. Kelly E., Chadwick O., Hilinski T. The effect of plants onmineral weathering. In: Biogeochemistry, V. 42, 1998, p. 21 – 53.

150. Kemp M., Dodds W. Centimeter-scale patterns in dissolved oxygen and nitrification rates in a prairie stream. In: J. North American Benthological Soc., vol. 20, 2001, p. 347-357.
151. Kemp W., Testa J., Conley D., Gilbert D., Hagy J. Temporal responses of coastal hypoxia to nutrient loading and physical controls In: Biogeosciences, 6 (12), 2009, p. 2985-3008.
152. Klawonn I., Bonaglia S., Whitehouse M., Littmann S., Tienken D. et all. Untangling hidden nutrient dynamics: rapid ammonium cycling and single-cell ammonium assimilation in marine plankton communities. In: The ISME Journal, Volume 13, Issue 8, 2019, p. 1960–1974. https://academic.oup.com/ismej/article/13/8/1960/7475261
153. Kroupová H., Valentová O., Svobodová Z., Sauer P., Máchová J. Toxic effects of nitrite on freshwater organisms. In: Rev. Aquac. 10, 2018, p. 525–542.
154. Le C., Zha Y., Li Y. et all. Eutrophication of Lake Waters in China: Cost, Causes, and Control. In: Environ. Manag., V. 45, 2010, p. 662–668.
155. Lebedenco L. Dezvoltarea zooplanctonului râului Botna și influența asupra fluviului Nistru În: Materialele Simpozionului național „Starea ecosistemelor acvatice transfrontaliere ale republicii Moldova", Chișinău, 2024, p. 101-109. ISBN 978-9975-62-810-5. https://doi.org/10.53937/sea2024.10
156. Lee R., Seitzinger S., Mayorga E. Land-based nutrient loading to LMEs: a global watershed perspective on magnitudes and sources. In: Environ. Dev. 17, 2016, p. 220–229.
157. Lerman, A. Weathering rates and major transport processes: An introduction. In Physical and chemical weathering in geochemical cycles, 1988, p. 1-10.
158. Lewis W. Global primary production of lakes. In: Internat. Society of Limnology, 2011, nr. 1, p. 1-28.
159. Likens G., Buso D. Variation in stream water chemistry throughout the Hubbard Brook Valley. In: Biogeochemistry, 2006, nr. 78, p. 1-30.
160. Lin Y., Miao L., Pan W., Huang X., Dengu J., Zhang W., Ge X., Liu B., Ren M., Zhou Q., et al. Effect of nitrite exposure on the antioxidant enzymes and glutathione system in the liver of bighead carp, Aristichthys nobilis. Fish Shellfish Immunol. 2018;76:126–132. doi: 10.1016/j.fsi.2018.02.015.
161. Liu L., Wang Z., Wang C. et al. Effects of Nitrogen Sources and Concentrations on the Growth of Different Phytoplankton Taxa. In: J. Ocean Univ. China, 20, 2021, p. 721–728. https://doi.org/10.1007/s11802-021-4564-z
162. Maberly S. et al. Nutrient limitation of phytoplankton and periphyton growth in upland lakes. In: Freshwater Biology, 2002, nr. 47, p. 2136-2152.
163. MacKay A., Bruce A., Fryzuk Michael D. Dinitrogen Coordination Chemistry: On the Biomimetic Borderlands, In: Chem. Rev. 2004, Vol 104/Issue 2, p. 385-401.
164. Mainstone C., Parr W. Phosphorus in rivers ecology and management. In: Science of the Total Environment, 2002, volumes 282-283, p. 25-47.
165. Malone T., Newton A. The globalization of cultural eutrophication in the coastal ocean: causes and consequences In: Front. Mar. Sci., 7, 2020, p. 670.
166. Martinez B., Rico J. Seasonal variation of P content and major N pools in Palmaria palmata (Rhodophyta). In: Journ. Phycological Research, vol. 38, 2002, p.1082-1089.
167. Martin-Jezequel V., Hildebrand M., Brzezinski M. Silicon metabolism in diatoms: Implications for growth. In: Journal of Phycology, nr. 36, 2000, p. 821-840.
168. Method 3051A. „Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils". US Environmental Protection Agency.
169. Miao L., Lin Y., Pan W.J., Huang X., Ge X., Zhou Q., Liu B., Ren M., Zhang W., Liang H., et al. Comparative transcriptome analysis reveals the gene expression profiling in bighead

carp (Aristichthys nobilis) in response to acute nitrite toxicity. In: Fish Shellfish Immunol. 2018;79:244–255. doi: 10.1016/j.fsi.2018.05.012.
170. Mihăiescu R. Monitoringul integrat al mediului. Cluj-Napoca: Bioflux, 2014. 252 p.
171. Monbet Ph., McKelvie I., Worsfold P. Dissolved organic phosphorus speciation in the waters of the Tamar estuary (SW England). In: Geochimica et Cosmochimica Acta, 2009, vol. 73, p. 1027-1038.
172. Monitoringul calităţii apei şi evaluarea stării ecologice a ecosistemelor acvatice. Îndrumar metodic. Chişinău, 2015, 84 p. ISBN 978-9975-66-503-2.
173. Moss, B., Kosten, S., Meerhoff, M. et all. Allied attack: Climate change and eutrophication. Inland Waters 2011, 1, p. 101–105.
174. Muhammad T. et al. Impact of excessive nitrogen fertilizers on the environment and associated mitigation strategies. In: Asian Journal of Microbiology Biotechnology Environmental Sciences, 2013, vol. 15, nr. 2, p. 213-221.
175. Mulholland P., Helton A., Poole G. et all. Stream denitrification across biomes and its response to anthropogenic nitrate loading. In: Nature 452, 2008, p. 202– 205.
176. Muller W. Silicon Biomineralization: biology, biochemistry, molecular biology, biotechology. Berlin, NY: Springer, 2003. 339 p.
177. Müller F., Johansson M., Patel N. Winter Nitrification and Mineralization in Temperate Lakes. In: Inland Waters Research, 44(4), 2018, p. 289–302.
178. Mustea M. Raport-sinteză privind situația ecologică în bazinul rîului Bîc. Centrul Național de Mediu, 2012. 17 p.
179. Narsimha A., Hui Q. Groundwater quality evaluation using water quality index (WQI) for drinking purposes and human health risk (HHR) assessment in an agricultural region of Nanganur, south India. In: Ecotoxicology and Environmental Safety Volume 176, 2019, p. 153-161. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.03.066
180. National Water Quality Inventory: 2004 Report to Congress (EPA 841-R-08-001). Washington, 2009. 37 p.
181. Negru M., Shubernetski I. Bacterioplancton from the Prut River and Costesti-Stinca Reservoir in 2012-2013. In: Actual problems of protection and sustainable use of the animal world diversity, 2013, p. 221-223.
182. Nicoară M., Zubcov E., Bagrin N., Borodin N. et al. Evaluation of environmental impact and risk in Prut River using five indicators (CBO5, CCO-Cr, SO_4^{2-}, NO_2^-, NO_3^-). In: Journal of Survey in Fisheries Sciences, 2015, vol. 1 (2), p.1-10.
183. Ning R. Discussion of silica speciation, fouling, control and maximum reduction. In: Desalination, vol. 151, 2002, p. 67-73.
184. Nirmalasari I., Elfiansyah M.The influence of nitrate and phosphate concentration on the abundance of plankton at the estuary of Bengawan Solo, Gresdik, East Java, AACL Bioflux, 2022, Volume 15, Issue 1.
185. Nyberg P. et al. Labile inorganic manganese-an overlooked reason for fish mortality in acidified streams? In: Water Air Soil Pollution, vol. 85(2), 1995, p. 333-340.
186. Ormerod S., Durance I. Restoration and recovery from acidification in upland Welsh streams over 25 years. In: Journal of Ecology, nr. 46, 2009, p. 164-174.
187. Ospar commision: Eutrophication Status of the OSPAR Maritime Area. Second Integrated Report. 2008. 107 p.
188. Paerl H., Otten T. Harmful cyanobacterial blooms: causes, consequences, and controls In: Microbial Ecology, 65(4), 2013, p. 995–1010.

189. Paerl H., Hall N., Peierls B., Rossignol K. Evolving paradigms and challenges in estuarine and coastal eutrophication dynamics in a culturally and climatically stressed world. In: Estuar. Coasts 37, 2014, p. 243–258. doi: 10.1007/s12237-014-9773-x
190. Pedersen M. Transient ammonium uptake in the macroalga Ulva lactuca (Chlorophyta): nature, regulation and the consequances for choice of measuring technique. In: Journal Phycology, vol. 30, 1994, p. 980-986.
191. Pena S., Duffner A., Wunderlich C. et all. Seasonal dynamics of anaerobic oxidation of ammonium and denitrification in a dimictic lake during the stratified spring–summer period. In: Lymnology and Oceanography Volume 67, Issue 5 May 2022 p. 1194-1210.
192. Pereira P., Novara A., Cerda A., Keesstra S., Brevik E. Soil pollution: a hidden reality in degraded lands. In: Land Degradation & Development, 31(2), 2020, p. 293–302.
193. Pitter P. Hydrochemistry. Prague: Editor VSCHT, 1999. 568 p.
194. Plant impact on the biogeochemical cycle of silicon and related weathering processes Geochim. Cosmochim. Acta, 61, 1997, p. 677-682.
195. Postolachi, L. Heavy metals and phosphorus forms mobilization during the resuspension of bottom sediments of the Prut River. In: Chemistry Journal of Moldova, 2013, vol. 8, nr. 2, p. 51-56.
196. Qiu J. Fertiliser warning for China. In. Nature, 2009. DOI:10.1038/ news.2009.105.
197. Rabalais N., Turner R., Scavia D. Beyond science into policy: Gulf of Mexico hypoxia and the Mississippi River. In: BioScience, 52(2), 2002, p. 129 -142.
198. Ragueneau O., Schultes S., Bidle K., Claquin P., Moriceau B. Si and C interactions in the world ocean: importance of ecological processes and implications for the role of diatoms in the biological pump. In: Glob Biogeochem Cycles 20:GB4S02, 2006. doi:10.1029/ 2006GB002688
199. Ragueneau O., Conley D., Leynaert A. et all. Role of Diatoms in Silica Cycling and Coastal Marine Food Webs. In: SCOPE, Vol. 66, 2006, p. 163-195.
200. Raymond J., Siefert J.L., Staples C.R., Blankenship R.E., Mol. Biol. Evol. Volume 21, Issue 3, 2004, Pages 541-554.
201. Regulament cu privire la cerinţele de calitate pentru apele de suprafaţă. Aprobat prin Hotărîrea Guvernului Nr. 890 din 12.11.2013. Publicat: 22.11.2013, Monitorul Oficial Nr. 262-267, art. Nr.1006, 2013, p. 32 – 39.
202. Reynolds C. Ecology of Phytoplankton. Cambridge University Press., 2006.
203. Robertson G.P. and Vitousek P.M. Nitrogen in agriculture: balancing the cost of an essential resource, Annual Review of Environment and Resources. (2009) 34, 97-125, 2-s2.0-70350612424 https://doi.org/10.1146/annurev.environ.0
204. Rosenberg G., Ramus J. Ecological growth strategies in the seaweeds Gracilaria foliifera (Rhodophyceae) and Ulva sp. (Chlorophyceae): soluble nitrogen and reserve carbohydrates. In: Marine Biology, vol. 66, Issue 3, 1982, p. 251-259.
205. Rotiroti M., Sacchi E., Caschetto M. et all. Groundwater and surface water nitrate pollution in an intensively irrigated system: Sources, dynamics and adaptation to climate change. In: Journal of Hydrobiology, Volume 623, 2023.
206. Russo R., Thurston R. Toxicity of ammonia, nitrite and nitrate to fishes. In: Aquaculture and water quality, 1991, p. 58-59.
207. Sanders R., Jickells T., Malcolm S. et all. Nutrient fluxes through the Humber estuary. In: Journal of Sea Research, 1997, 37, p. 3–23.
208. Sandu M., Lozan R., Tărâţă A. Metode şi instrucţiuni privind controlul calităţii apelor. Chişinău: Ericon, 2010. 173 p.

209. Savchuk O. Large-Scale Nutrient Dynamics in the Baltic Sea, 1970–2016. In: Front. Mar. Sci., Sec. Marine Biogeochemistry, Volume 5, 2018. https://doi.org/10.3389/fmars.2018.00095
210. Schindler D. Recent advances in the understanding and management of eutrophication. In: Limnol. Oceanogr. 2006, 51, 356 – 363.
211. Schlesinger W., Reckhow K., Bernhardt E. Global change: The nitrogen cycle and rivers. In: Water Resources Research 42, 2006.
212. Seitzinger S., et al. Global river nutrient export: A scenario analysis of past and future trends. In: Global Biogeochem Cycles, 2010, vol. 24, p. 1-16.
213. Seitzinger S., Harrison J. Dumont E. et all. 2005. Sources and delivery of carbon, nitrogen, and phosphorus to the coastal zone: an overview of Global NEWS models. Global Biogeochemical Cycles GB4S05. DOI:10.1029/2005 GB002453, 1- 11.
214. Sferratore A. et al. Diffuse and point sources of silica in the seine river watershed. In: Environmental Science& Technology, 2006, vol. 40, p. 6630-6635.
215. Simon K. et al. Habitat-specific nitrogen dynamics in New Zealand streams containing native and invasive fish. In: Ecosystems, vol. 7, 2004, p. 777-792.
216. SM SR EN 25663:2012. Determinarea conţinutului de azot Kjeldahl. Metoda după mineralizarea cu seleniu, 42 p.
217. SM SR EN ISO 6878:2011. Calitatea apei. Determinarea fosforului. Metoda spectrophotometrică cu molibdat de amoniu, 9 p.
218. SM SR ISO 7890-3:2006. Calitatea apei. Determinarea conţinutului de azotaţi, 9 p.
219. Smith A., Metaxoglou M. Agriculture¢s nitrogen legacy In: Journal of Environmental Economics and Management, V.130, 2025.
220. Smith J., Douglass R., Pemberton C. Seasonal Nitrate Uptake in Surface Waters: A Biological Perspective. In: Journal of Aquatic Science, 67(2), 2010, p. 123–134.
221. Smith V. Eutrophication of freshwater and coastal marine ecosystems. A global problem. In: Environ. Sci. Poll. Res., V. 10, 2003, 126 – 139.
222. Smith V., Tilman G., Nekola J. Eutrophication: impacts of excess nutrient inputs on freshwater, marine, and terrestrial ecosystems. In: Environmental Pollution, 100(1–3), 1999, p. 179–196.
223. Smith V. et al. (2019). Climate-driven nitrogen cycling in aquatic ecosystems. In: Nature Water.
224. Sommer U. Are marine diatoms favoured by high Si:N ratios. In: Marine Ecology Progress Series, vol. 115, 1994, p. 309 – 315.
225. Stachovitsch M. Eutrophication induced modification of benthic communities. In: UNESCO Rep. Marine Science, nr. 49, 1988, p. 67 – 80.
226. Starea calităţii apelor de suprafaţă conform indicilor hidrochimici pe teritoriul Republicii Moldova în anul 2013. Anuar. SHS. Chişinău, 2014. 123 p.
227. Steffen W., Richardson K., Rockström J., Cornell S., Fetzer I., Be E., et al. Planetary boundaries: guiding human development on a changing planet. In: Science 347, 2015, p. 851–855.
228. Stephanie D., Douglas C. Rees Biological nitrogen fixation in theory, practice, and reality: a perspective on the molybdenum nitrogenase system In: FEBS Letters, Volume 597, Issue 1, January 2023. P. 45-58. https://doi.org/10.1002/1873-3468.14534
229. Sterner R., Elser J. Ecological stoichiometry. The biology of elements from molecules to the biosphere. NY: Princeton University Press, 2002, 464 p.

230. Street-Perrott A.F., Barker P.A. Biogenic silica: a neglected component of the coupled global continental biogeochemical cycles of carbon and silicon. In: Earth Surf Proc Land V.33, 2008, p. 436–1457.
231. Struyf E., Conley D. Silica: an essential nutrient in wetland biogeochemistry. In: Front. Ecol. Environ., V. 7, 2009 p. 88 – 94.
232. Struyf E., Smis A., Van Damme S., Meire P., Conley D. The Global Biogeochemical Silicon cycle Silicon, V. 1, 2009, , p. 207 – 213.
233. Subernetkii I., Negru M., Jurminskaia O. Trophicity assessment of the Dniester River based on microbiological parameters. In: Sustainable use, protection of animal world and forest management in the context of climate change, 2016, p. 227 – 228.
234. Svobodova Z. et al. Nitrite poisoning of fish in aquaculture facilities with water-recirculating systems: three case studies. In: ActaVeterinaria Brno, vol. 74, 2005, p. 129-137.
235. Syret P. Nitrogen metabolism of microalgeae. In: Physiological Bases of Phytoplankton Ecology. Can.Bull.Fish Aquat. Sci., vol. 210, 1981,. p. 182 – 210.
236. Trudgill T., Burt T., Heathwaite A. Nitrate: Processes, Patterns and Management. Wiley: Chichester.
237. Tada K. et al. Diatoms grow faster using ammonium in rapidly flushed eutrophic Docai Bay, Japan. In: Oceanography, vol. 65, 2009, p. 885-891.
238. Tallberg Petra Silicon and its impacts on phosphorus in eutrophic freshwater lakes. Academic dissertation in Limnology. 2000.
239. Tamminen T., Andersen T. Seasonal phytoplankton nutrient limitation patterns as revealed by bioassays over Baltic Sea gradients of salinity and eutrophication. In: Marine Ecology Progress Series, vol. 340, 2007, p. 121-138.
240. Tarita A. et al. Correlation of nitrate and macro components content in springs water (river Prut basin). In: Ecological chemistry, 2012, p. 66.
241. Teodoru C. et al. Biogenic silica accumulation in the sediments of Iron Gate I Reservoir on the Danube River. In: Aquatic Sciences, 2006, vol. 68, Issue 4, p. 469-481.
242. Thamdrup, B. New Pathways and Processes in the Global Nitrogen Cycle In: Annu. Rev. Ecol. Evol. Syst. 2012, Vol 43, p. 407-428.
243. Tilman D., Kilham S., Kilman P. Phytoplankton community ecology: The role of limiting nutrients. In: Annual Review of Ecology and Systematics, vol. 13, 1982, p. 349-372.
244. Toress-Valdés S., Purdie D., Nitrogen removal by phytoplankton uptake through a temperate non-turbid estuary. In: Estuarine Coastal Shelf Sci., vol. 70, 2006, p. 473-486.
245. Tréguer et al., The silica balance in the world ocean: a reestimate. In: Science, vol. 268, 1995, p. 375-379.
246. Tréguer P., Pondaven P. Silica control of carbon dioxide. In: Nature V.406, 2000, p. 358-359.
247. Tréguer P., Pondaven P. Global change. Silica control of carbon dioxide. In: Nature, V. 406(6794), 2000, p. 358-359.
248. Treguer P., Nelson D., Van Bennekon A., DeMaster D., Leynaert A.,Queguiner B. The silica balance in the world ocean: A reestimate. In:Science V. 268 (5209), 1995, p. 375-379.
249. Turner R., Rabalais N. Coastal eutrophication near the Mississippi River delta. In: Nature, 1994, 368, p. 619-621.
250. Turner R., Rabalais N., Justic D., Dortch Q. Future aquatic nutrient limitations. In: Marine Pollution Bulletin, 2003, vol. 46, p. 1032-1034.
251. Ungureanu L., Zubcov E., Coşieru I. Ecositemele acvatice: particularităţi, măsuri de protecţie şi remediere. Chişinău: Continetal Grup, 2011. 88 p.

252. United Nations Environment Programme. Global Environment Outlook Year Book: An Overview of Our Changing Environment. 2012. https://www.unep.org/resources/global-environment-outlook-5 (accesat 19.02.2025).
253. Ursu A. Solurile Moldovei. Chișinău: Știința, 2011. 324 p.
254. Vandevenne F., Struyf E., Clymans W., Meire P. Agricultural silica harvest: have humans created a new loop in the global silica cycle? In: Front. Ecol. Environ., V. 10 (5), 2012, p. 243-1224.
255. Vanni M. Nutrient cycling by animals in freshwater ecosystems. In: Annual Review of Ecology and Systematics, 2002, vol. 33, p. 341-370.
256. Veronique M., Hildebrand M. Brzezinski A. Silicon Metabolism in Diatoms: Implications for Growth. In: Journal of Phycology 36(5), 2000, p. 821-840. DOI:10.1046/j.1529-8817.2000.00019.x
257. Viaroli P. et al. Factors affecting dissolved silica concentrations, and DSi and DIN stoichiometry in a human impacted watershed (Po River, Italy). In: Silicon, vol. 5, 2013, p. 101-114.
258. Vitousek P. et al. Human alteration of the global nitrogen cycle: sources and consequences. In: Ecological Applications, 1997, vol. 7, p.737-750.
259. Vitousek P., Aber J., Howarth R. et all. Human alteration of the global nitrogen cycle: sources and consequences. In: Ecological Applications, 1997, 7, p. 737-750.
260. Walter K. Dodds, Val H. Smith Nitrogen, phosphorus, and eutrophication in streams In: Inland Waters, 2016, v. 6, pp. 155-164. DOI: 10.5268/IW-6.2.909.
261. Ward B. Nitrification and ammonification in aquatic systems. In: Life Support Biosph Science, vol. 3(1-2), 1996, p. 25-29.
262. Ward M., Jones R., Brender J. et all. Drinking water nitrate and human health: an updated review In: Int. J. Environ. Res. Public Heal., 15 (7), 2018, p. 1557, 10.3390/ijerph15071557
263. Wen Y., Peters R. Empirical models of phosphorus and nitrogen excretion rates by zooplankton. In: Limnology and Oceanography, vol. 39, 1994, p. 1669-1679.
264. Wetzel R. Limnology: Lake and River Ecosystems. Academic Press, 2001.
265. WHO Guidelines: Nitrate levels >50 mg/L as NO_3^- asociate cu risc crescut de metahemoglobinemie infantilă, 2017.
266. Wiley J. et al. Silicon Biogeochemistry. Chichester, 1986, 264 p.
267. Willén E. Planktonic diatoms – an ecological review. In: Algological Studies, vol. 62, p. 1991, 69-106.
268. Withersa P., Jarvie H. Delivery and cycling of phosphorus in rivers: A review. In: Science of the total environment, 2008, vol. 400, p. 379-395.
269. Wollast R, Mackenzie FT The global cycle of silica. In: Aston SR (ed) Silicon geochemistry and biochemistry. Academic Press, San Diego, 1983, pp 39–76.
270. Worrall F, Burt T., Howden N., Whelan M. Fluvial flux of nitrogen from Great Britain 1974–2005 in the context of the terrestrial nitrogen budget of Great Britain. In: Global Biogeochemical Cycles 23, 2009: GB3017, DOI:10.1029/2008GB003351.
271. Worsfolda P., Monbet Ph., et al. Characterisation and quantification of organic phosphorus and organic nitrogen components in aquatic systems: A Review. In: Analytica chimica acta, 2008, vol. 624, p. 37–58.
272. Wright R. et al. Trends in nitrogen deposition and leaching in acid-sensitive streams in Europe. In: Hydrology and Earth System Sciences, nr. 5, 2001, p. 299-231.

273. Xinghui X., Sibo Z., Siling L. et all The cycle of nitrogen in river systems: sources, transformation, and flux. In: Environmental Science: Processes & Impacts, Issue 6, 2018. https://doi.org/10.1039/C8EM00042E
274. Xu Shang, Hong Huang, Kun Mei, Fang Xia, Zheng Chen, Yue Yang, Randy A. Dahlgren, Minghua Zhang, Xiaoliang Ji Riverine nitrate source apportionment using dual stable isotopes in a drinking water source watershed of southeast China. In. Science of The Total Environment, V. 724, 1 July 2020. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137975
275. Zahidah H. Marine productivity. Bandung: Unpad Press; 2020.
276. Zhang X., Ward B., Sigman D. Global nitrogen cycle: critical enzymes, organisms, and processes for nitrogen budgets and dynamics. In: Chem Rev. 2020; 120: 5308-51.
277. Zhang Y. et al. Quantification of nitrate sources and fates in rivers in an irrigated agricultural area using environmental isotopes and a Bayesian isotope mixing model J. Chem. Thermodyn, 2018. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.05.164
278. Zubcov E., Bileţchi L., Bagrin N., Zubcov N., Borodin N. et al. Investigation of hidrochemical characteristics of the Prut river. In: Buletinul Academiei de Ştiinţe a Moldovei, Ştiinţele vieţii, 2014, nr. 3 (324), p.127-136.
279. Zubcov E., Bagrin N., Ungureanu L., Bileţchi L., Borodin N. ş.a. Dinamica indicilor hidrochimici şi calitatea apei r. Prut. În: Buletinul Academiei de Ştiinţe a Moldovei. Ştiinţele vieţii, 2011, nr. 1 (313), p.103-110.
280. Zubcov E., Ungureanu L., Ene A., Zubcov N., Bagrin N., Borodin N., Lebedenco L. Assement of chemical compositions of water and ecological situation in Dniester river. In: Journal of Science and Arts, Chemistry Section, Year 10, 2010, nr. 1(12), p. 47-52.
281. Zubcov E., Biletchi L., Zubcov N., Philipenko E., Borodin N. The metal accumulation in aquatic plants of Dubăsari and Cuciurgan reservoirs. In: Muzeul Olteniei Craiova. Oltenia. Studii şi comunicări. Ştiinţele Naturii, 2013, vol. 29 (2), p. 216-219.
282. Zubcov E. et al. Hydrobiocenosis State of the Prut River in the Sculeni-Giurgiuleşti Sector. In: Management of Water Quality in Moldova. Book Water Science and Technology Library, ed. Duca Gh., 2014, vol. 69, Berlin: Springer, 2014, p. 97-156.
283. Zubcov E. Starea actuală a fluviului Nistru. În: Akademos, nr. 4 (27), 2012, p. 99-102. ISSN: 1857-0461.
284. Zubcov E. ş.a. Impactul rîurilor Răut şi Bîc asupra stării ecologice a fluviului Nistru. În: Bul. Acad. de Ştiinţe a Moldovei, 2003, nr. 1, p. 135-139.
285. Zubcov E., Bagrin N., Zubcov N., Jurminskaia O., Ciornea V., Ivanova A. Calitate apei în râurile mici și unele izvoare din bazinul râului Răut În: Materialele Simpozionului național „Starea ecosistemelor acvatice transfrontaliere ale republicii Moldova”, Chișinău, 2024, p. 30-62. ISBN 978-9975-62-810-5. https://doi.org/10.53937/sea2024.03
286. Алекин О.А., Семенов А.Д., Скопинцев Б.А. Руководство по практическому анализу вод суши. Л.: Гидрометеоиздат, 1973. 269 с.
287. Андруз Дж., и др. Введение в химию окружающей среды. М.: Мир, 1999. 271 с.
288. Бассейн реки Днестр. Экологический атлас. Кишинев, 2012, 45 с.
289. Батенков В. Охрана биосферы. Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2002. 193 с.
290. Башкин В.Н. Биогеохимия. М.: Научный мир, 2004. 584 с.
291. Белкина Н. и др. Химический состав донных отложений северной части Ладожского озера как показатель многолетней изменчивости экосистемы водоема. В: Труды Карельского научного центра РАН, 2015, № 9. с. 53-61.

292. Белкина Н. Роль донных отложений в процессах трансформации органического вещества и биогенных элементов в озерных экосистемах. В: Водные проблемы Севера и пути их решения, 2011. № 4. с. 35-41.
293. Белкина Н., Сандман О., Игнатьева Н. Распределение форм фосфора в донных отложениях как показатель эвтрофирования экосистемы большого водоема (на примере Ладожского и Онежского озер). В: Экологическая химия, вып. 15 (3), 2006, с. 174-185.
294. Бикбулатова Е., Скопинцев Б., Бикбулатов Э. Распад органического вещества синезеленых водорослей в аэробных и анаэробных условиях при комнатной температуре (20°С). В: Водные ресурсы, 1977, № 6,с. 132-147.
295. Бойченко Н. Динамика содержания биогенных элементов и органического вещества в реке Днестр и его притоках – Стрый, Реут, Бык. В: Вода и здоровье, Одесса, 2000, с. 83-85.
296. Борзенков А. Формирование техногенных донных отложений и их влияние на гидробионты. В: Геология, география и глобальная энергия, № 4 (35), 2009, с. 179-183.
297. Бородин Н. Динамика биогенных элементов в Дубоссарском водохранилище. В: Бассейн реки Днестр: экологические проблемы и управление трансграничными природными ресурсами, 2010, с. 14-17.
298. Бреховских В. и др. О роли донных отложений в балансе растворенного кислорода в Можайском водохранилище. В: Водные ресурсы, Т. 25, № 1, 1999, с. 43-45.
299. Булгаков Н.Г., Левич А.П. Биогенные элементы в среде и фитопланктон: отношение азота к фосфору как самостоятельный регулирующий фактор. В: Успехи современной биологии, 1995, Т. 1, с. 13-23.
300. Васильева Е. Донные отложения. В: Экосистема Онежского озера и тенденции ее изменения, 1990, с. 147-175.
301. Вернадский В.И. Живое вещество. М.: Наука, 1978, 358 с.
302. Вернадский В.И. Химическое строение биосферы Земли и ее окружения. М.: Наука, 2001. 376 с.
303. Гаркавая Г.и др. Многолетняя изменчивость стока биогенных веществ Днестра. В: Водные ресурсы, 2008, Т. 35, № 6, с. 1-8.
304. Даценко Ю. Эвтрофирование водохранилищ. Гидролого-гидрохимические аспекты. Москва: ГЕОС, 2007. 251 с.
305. Журминская О., Багрин Н., Зубков Е. Оценка воздействия гидростроительства натемпературный и кислородный режимы Днестра в условиях климатических изминений BProceedings of the International Conference „Hydropower impact on river ecosystem functioning”. Tiraspol, Eco-TIRAS, October 8-9, 2019, p. 101-107
306. Зилов Е. А. Структура и функционирование пресноводных экосистем. Иркутск, 2006. 40 с.
307. Зубков Е. Влияние гидростроительства на экологическое состояние реки Днестр. В: Akademos, Revistă de Ştiinţă, inovare, cultură şi artă, 2007, № 2-3 (7), с.23-29. ISSN: 1857-0461.
308. Зубкова Е., Бородин Н. и др. Гидроэкологические исследования Днестра в пределах Молдовы, 2008-2009 годы. В: Международное сотрудничество и управление трансграничным бассейном для оздоровления реки Днестр, 2009, с. 77-82.
309. Исидоров В. Введение в химическую экотоксикологию. СПб: Химиздат, 1999. 444с.
310. Коломийцев Н. и др. Исследования загрязненности донных отложений как основа мониторинга состояния водотоков. В: Мелиорация и водное хозяйств, №3. 2001, с.11-15.

311. Кондратьева Л. Вторичное загрязнение водных экосистем. В: Водные ресурсы, 2000, Т.2., с.227-231.
312. Корж В.Д. Геохимия элементого состава гидросферы. М.: Наука, 1991. 243 с.
313. Коробов Р. и др. Уязвимость к изменению климата: Молдавская часть бассейна Днестра. Кишинев: Elan poligraf, 2014, 336 с.
314. Леонов А. В., Стыгар О. В. Сезонные изменения концентрации биогенных веществ и биопродуктивности вод Северной части Каспийского моря.В: Водные ресурсы, № 6, 1999, с. 734-743.
315. Лозовик П., Потапова И. Поступление химических веществ с атмосферными осадками на территорию Карелии. В: Водные ресурсы, 2006. № 1. с. 111-118.
316. Мур Дж. В., Рамамурти С. Тяжелые металлы в природных водах: Контроль и оценка влияния. М.: Мир, 1987. 228 с.
317. Никаноров А.М. Гидрохимия. С-Пб: Гидрометеоиздат, 2001. 444 с.
318. Одум Ю. Экология: В 2-х т. Т.1. М.: Мир, 1986. 328 с.
319. Остроумов С., Колесов Г. Редкие и рассеянные элементы в биогенном детрите: новая сторона роли организмов в биогенной миграции элементов. В: Известия Самарского научного центра Российской академии наук, 2010, Т. 12, № 1, с. 153-155.
320. Остроумов С., Колесов Г., Тодераш И. Выявление элементов (La, Au, U, Cs, Ba, Na, Ce, Sb, Hf, Th, Sc, Sm и др.) в биогенном детрите водных микрокосмов Viviparus viviparus, Unio pictorum, Ceratophylum demersum. В: Bul. Acad. de Ştiinţe a Moldovei. Ştiinţele vieţii. 2009, nr. 2 (308), p. 85-95.
321. Панин В. Введение в защиту окружающей среды. Томск: Изд.-во Томского политехнического университета, 2011. 176 с.
322. Перельман А.И. Геохимия. М.: Высшая школа, 1989. 528 с.
323. Петрова Н. Сукцесии фитопланктона при антропогенном эвтрорировании больших оэер. Л.: Наука, 1990. 200 с.
324. Разумов В., Тютюнова Ф. Нитритное загрязнение р. Москвы: причины и следствия В: Водные ресурсы, 2001, № 3. с. 356-366.
325. Романенко В. Основы гидроэкологии. К.: Генеза, 2004. 664 с.
326. Савенко В., Савенко А. Геохимия фосфора в глобальном гидрологическом цикле. М.: ГЕОС, 2007. 248 с.
327. Силкин В., Чубчикова И. Кинетика поглощения фосфатов и нитратов морской многоклеточной водорослью Gelidium latifolium. В: Известия РАН. Серия биологическая, № 2, 2007, с.1-8.
328. Сиренко Л. и др. Гидробиологический режим Днестра и его водоемов. Киев: Наук. Думка, 1992. 356 с.
329. Слесарев В.И. Химия: Основы химии живого. СП.:Химиздат, 2000. 768 с.
330. Сыродоев Г. и др. Обвально-осыпные процессы в долине р. Днестр. В: Водные ресурсы бассейна р. Днестр: предпосылки устойчивого развития населенных пунктов региона, 2010, с. 44-50.
331. Фрумин Г., Хуан Ж. Динамика содержания биогенных элементов в озере Тайху. В: Экологическая химия 21(2), 2012, стр. 74-80.
332. Хайлов К.М., Парчевский В.П. Иерархичерская регуляция структуры и функции морских растений. Киев: Наук. Думка, 1983, 256 с.
333. Хаханина Т.И. Химия окружающей среды. М.: Издательство Юрайт, 2015. 215 с.

334. Ходоровская Н., Стурова М. Исследование влияния концентраций кремния и фосфора на развитие диатомовой микрофлоры водоема. В: Известия Челябинского научного центра, Т. 15 (2), 2002, с. 50-53.
335. Шарапановская Т.С. Экологические проблемы Среднего Днестра. Кишинев: Biotica, 1999. 88 с.
336. Экосистема Нижнего Днестра в условиях усиленного антропогенного воздействия. Отв. Ред. И.М. Ганя, Кишинев 1990, 260 с.
337. www.apelemoldovei.gov.md
338. www.dbga.md
339. www.meteo.md
340. https://www.meteo.md/index.php/meteo/caracterizari-ale-vremii/anul-precedent/ 2022
341. https://www.meteo.md/index.php/en/meteo/weather-analysis/last-year/; 2017
342. https://www.meteo.md/images/uploads/clima/vesna_2021_md.pdf
343. https://www.meteo.md/images/uploads/clima/anual/year_rom.pdf 2019;
344. https://www.meteo.md/images/uploads/clima/anual/2020_ro.pdf
345. https://water.europa.eu/freshwater/europe-freshwater/water-framework-directive/ecological-status-of-surface-water
346. https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1155/2013/359217
347. https://old.meteo.md/newsait/oseni2018.htm
348. https://old.meteo.md/newsait/god2019.htm
349. https://old.meteo.md/newsait/god2018.htm ;
350. https://old.meteo.md/newsait/god2017.htm
351. https://old.meteo.md/newsait/god2016.htm
352. https://euwipluseast.eu/en/about/pilot-river-bassin/prut
353. https://euwipluseast.eu

