

UNIVERSITATEA „DUNĂREA DE JOS” DIN GALAȚI
FACULTATEA DE ȘTIINȚE ȘI MEDIU

Evaluarea calității apelor de suprafață
cu ajutorul metodelor statistice

Rezumat Teză de Doctorat

Coordonator științific:

Prof. Dr. Ing. **Lucian P.GEORGESCU**

Doctorand:

Mihaela **PĂUN (TIMOFTI)**

- Galați -

2012

Realizări personale

PUBLICAȚII ȘI PARTICIPĂRI LA CONFERINȚE

ARTICOLE INDEXATE ISI

1. Popa P., **Timofti M.**, Voiculescu M., Drăgan, S. Trif Cătălin, Georgescu P. Lucian, *Study of Physicochemical Characteristics of Wastewater in an Urban Agglomeration in Romania*, The Scientific World Journal, aprilie 2012, volume 2012, doi:10.1100/2012/549028;
2. Voiculescu M., L. P. Georgescu, Drăgan S., **Timofti M.**, Căldăraru A., *Study of anthropogenic effects on the quality of Lower Prut River*, Journal of Env. Protection and Ecology, vol.12, nr.1, 16-24, 2011;
3. Georgescu P. L., Voiculescu M., Drăgan S., Căldăraru A., **Timofti M.**, *Study of spatial and temporal variations of some chemical pollutants of the lower Siret River*, Journal of Environmental Protection and Ecology, Volume: 11, Issue: 3, Pages: 837-844, 2010;
4. Georgescu L. P., Voiculescu M., Drăgan S., **Timofti M.**, Căldăraru A., *Study of spatial and temporal variations of some physico – chemical parameters of Lower Siret River*, Conferences in Alba Iulia May 2009, Journal of Environmental Protection and Ecology, Volume: 11, Issue: 3 pg. 986-992, 2010.

ARTICOLE INDEXATE BDI

1. Drăgan S., Trif C., **Timofti M.**, Voiculescu M., Georgescu L. P., *Ecological study on soil quality*, The annals of the “Dunărea de Jos” University of Galați, Mathematics, Physics, Chemistry, Informatics, Fascicle II, year II (XXXIII), No.2, pg. 242-250, 2010
2. **Timofti M.**, Voiculescu M., Georgescu L. P., Drăgan S., Căldăraru A., *Comparison between anthropogenic effects of some chemical pollutants of Lower Siret River and Prut River*, The annals of the “Dunărea de Jos” University of Galați, Mathematics, Physics, Chemistry, Informatics, fascicle ii, year iii (xxxii), pg. 103, 2009;
3. Drăgan S., Voiculescu M., Georgescu L. P., **Timofti M.**, Căldăraru A., *Comparison between anthropogenic effects on some physico – chemical parameters of Lower Siret River and Prut River*, The annals of the “Dunărea de Jos” University of Galați, Mathematics, Physics, Chemistry, Informatics, fascicle ii, year iii (xxxii), pg. 127, 2009
4. Popa P., Cârâc G., **Timofti M.**, *Aspects of soluble salts fluctuation in 2005-2007 period at 155 km*, paper at the 9th International Symposium of Surfaces and Coloidal Chemistry, Galați 29 - 30 May 2008, pg. 165;
5. Zgherea Gh., Stoian C., **Timofti M.**, *A gaschromatografyc study of concentration zone extension on the stationary phase*, paper at the 9th International Symposium of Surfaces and Coloidal Chemistry, Galați 29 - 30 May 2008, pg. 41.

PREZENTĂRI POSTERE

1. Iticescu C., Georgescu L. P.; **Timofti M.**, Popa P., Voiculescu M., *Potential effects of pH variation in function of temperature in drinking water supply system*, – INTERNATIONAL CONFERENCE OF FISHERY AND AQUACULTURE, - Section 5 - MARINE, FRESH WATER AND SOIL POLLUTION –PUBLIC HEALTH PROTECTION, Galati, ROMANIA, May 26-28th, 2010, poster presentation.

2. **Timofti M.**, Popa P., Voiculescu M., Georgescu L. P., Drăgan S., *Complex analysis of urban wastewater in the city of Galati, Romania: biogenic compounds* -, INTERNATIONAL CONFERENCE OF FISHERY AND AQUACULTURE, - Section 5 - MARINE, FRESH WATER AND SOIL POLLUTION –PUBLIC HEALTH PROTECTION, Galati, ROMANIA, May 26-28th, 2010, poster presentation.
3. Popa P., **Timofti M.**, Georgescu L. P., Drăgan S., Mirela V., *Oxidability of waste water in Galati city, Romania*, INTERNATIONAL CONFERENCE OF FISHERY AND AQUACULTURE, - Section 5 - MARINE, FRESH WATER AND SOIL POLLUTION –PUBLIC HEALTH PROTECTION, Galati, ROMANIA, May 26-28th, 2010, poster presentation.
4. **Timofti M.**, Voiculescu M., Georgescu L. P., Drăgan S., *Study of variations of some chemical pollutants with meteorological conditions of Danube River*, INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON APPLIED PHYSICS, Materials Science, Environment and Health, *1st Edition*, November 28–29th, 2009, Galati, Romania- poster presentation;
5. Popa P., **Timofti M.**, Cârăc G., *Analytical methods of some nitrogen compounds from green vegetables*, INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON APPLIED PHYSICS, Materials Science, Environment and Health, *1st Edition*, November 28– 29th, 2009, Galati, Romania- poster presentation;
6. Dragomir C., Voiculescu M., Georgescu L. P., Klaassen W., **Timofti M.**, *Air pollutants and environmental temperatures in Braila County, Romania*, INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON APPLIED PHYSICS, Materials Science, Environment and Health, *1st Edition*, November 28– 29th, 2009, Galati, Romania- poster presentation.

PREZENTĂRI ORALE

1. **Timofti M.**, Popa P., Georgescu L. P., Drăgan Silvia, Voiculescu M., , Iticescu C., Trif C.; *Pollution of urban wastewater with metals in Galati City, Romania*; - oral presentation, INTERNATIONAL CONFERENCE OF FISHERY AND AQUACULTURE, - Section 5 - MARINE, FRESH WATER AND SOIL POLLUTION –PUBLIC HEALTH PROTECTION, Galati, ROMANIA, May 26-28th, 2010.

PARTICIPAREA LA PROIECTE DE CERCETARE-DEZVOLTARE PE BAZĂ DE CONTRACT

1. 2008 – 2011 membru, - *Eco-tehnologii de reabilitare și reconstrucție ecologică a solurilor contaminate în zona depozitelor de deșeuri urbane și industriale*, Acronim : **ECORES**, conducator - USAMV Bucuresti, Partener 3; UDJG, Responsabil Partener M Voiculescu, PN2, 32121/ 01.01.2008
2. 2008 – 2011 membru, - *Cercetări privind determinarea proceselor și parametrilor optimi pentru îmbunătățirea gradului de remediere a solurilor contaminate cu hidrocarburi*, Acronim: **TERESOL**, Conducator - UPB Bucuresti, Partener 3 - UDJG, Responsabil Partener: M Voiculescu - PN2, 32102/01/01/2008
3. 2010-2012 membru, - *Gestionarea durabila a solurilor antropizate prin monitorizare si tehnologii ecologice de remediere*, Acronim: **GESTDURSOL**, Conducător UDJ Galati, partener Rep.Moldova, responsabil de proiect: conf. dr. Iticescu Cătălina, Capacitati – cooperare bilateral Romania nr. 430/15.06.2010, 15.06.2010 - 30.11.2012
4. 2006-2008 – membru, *Centru regional de cercetare si monitorizare a calitatii mediului* Acronim: **CREDENTIAL**, Universitatea «Dunărea de Jos» Galati, Nr. Contract 299 din 18.09.2006

5. 2007-2010 – membru, *Laborator pentru analize fizico-chimice cu impact asupra sănătății mediului, Programul IMPACT*, proiect de investiții pentru infrastructura de cercetare-dezvoltare-inovare, **Acronim: LABAFC**, Universitatea «Dunărea de Jos» Galati, Nr. înreg. 622/12.0.1.2007
6. 2008-2010 – membru, *Pelicle ecologice pentru protejarea materialelor de construcții împotriva incendiilor, umidității și a microorganismelor, Programul IMPACT*, proiect de parteneriat în Cercetare-Dezvoltare între o instituție universitară și o întreprindere, **Acronim: AECO**, Universitatea «Dunărea de Jos» Galati , Nr. înreg. 1148/14.09.2007

CĂRȚI

1. Cârâc G., Popa P., **Timofti M.**, *Chimie analitică și analize fizico-chimice*, Îndrumar de lucrări practice, Galati, GUP University, ISBN 978-606-8008-76-9, 2010.

Cuprins - Teză

PARTEA INTRODUCATIVĂ		13
INTRODUCERE		15
CAPITOLUL 1 Stadiul actual al cercetărilor în domeniul calității apelor de suprafață și al factorilor de influență predominanți		21
1.1	Introducere	21
1.2	Clasificarea apelor	23
1.3	Factori de influență asupra calității apelor de suprafață	25
	Factori antropici	26
	Factori naturali	27
1.4	Caracteristici și evoluții ale apelor de suprafață	28
	Autoepurarea apelor de suprafață	29
	Indicatori de calitate ai apelor de suprafață	30
	Indicatori de calitate analizați în vederea stabilirii claselor de calitate pentru apele de suprafață	33
CAPITOLUL 2 Metode statistice		41
2.1	Introducere	41
2.2	Semnificația parametrilor statistici ai unei repartiții teoretice normale	42
	Parametri statistici de tendință. Diagrame Boxplot	42
	Parametri statistici de împrăștiere	44
2.3	Metode statistice de analiză a datelor	46
	Analiza corelației bivariante Pearson	47
	Analiza ANOVA	48
	Metoda regresiei	50
	Funcții de interpolare	59
PARTEA ORIGINALĂ		65
CAPITOLUL 3 Metodologii experimentale		67
3.1	Indicatori de calitate analizați pentru apele râului Prut	67
	Indicatori ai regimului termic și de acidifiere	68
	Indicatori ai regimului de oxigen	70
	Indicatorii gradului de mineralizare	73
	Regimul nutrienților	76
	Conținutul de metale	78
	Alți indicatori chimici relevanți	78
3.2	Stații de prelevare	78
CAPITOLUL 4 Colectarea, analiza și interpretarea datelor privind indicatorii de calitate ai apelor de suprafață în bazinul hidrografic Prut		85
4.1	Studiul evoluției calității apei râului Prut	85

Evaluarea calității apelor de suprafață cu ajutorul metodelor statistice

4.2	Evoluția spațio - temporală a calității apelor râului Prut	89
4.2.1	Debitul	89
4.2.2	Regimul termic și de acidifiere	91
4.2.3	Regimul oxigenului	100
4.2.4	Regimul mineralizării	110
4.2.5	Regimul nutrienților	119
4.2.6	Conținutul în metale	129
4.2.7	Alți indicatori chimici relevanți	131
4.3	Diagrame Boxplot	135
4.4	Analiza corelației bivariante Pearson	145
4.5	Studiul preliminar privind legăturile dintre grupe de parametri de stare	155
4.6	Regresia multiliniară	166
4.7	Caracterizarea dinamică a mărimilor de stare	196
4.7.1	Parametrii funcțiilor de interpolare pentru dependența debitului de timp	198
4.7.2	Parametrii funcțiilor de interpolare pentru dependența anionului HCO_3^- de debit	210
4.7.3	Parametrii funcțiilor de interpolare pentru dependența anionului SO_4^{2-} de debit și anionul HCO_3^-	222
4.7.4	Parametrii funcțiilor de interpolare pentru dependența anionului Cl^- de debit și anionul HCO_3^-	236
4.7.5	Model dinamic	250
CONCLUZII FINALE		256
BIBLIOGRAFIE		264
ANEXE		274
LISTA CU ABREVIERI		286

PARTEA INTRODUCTIVĂ

CAPITOLUL 1 Stadiul actual al cercetărilor în domeniul calității apelor de suprafață și al factorilor de influență predominanți

Capitolul 1 intitulat „Stadiul actual al cercetărilor în domeniul calității apelor de suprafață și al factorilor de influență predominanți” conține patru subcapitole în care sunt prezentate: conținutul apelor de suprafață, studiile recente realizate în cazul apelor de suprafață din lume, clasificarea apelor de suprafață după diferite criterii de apreciere, clasificarea factorilor de influență asupra calității apelor de suprafață, informații cu privire la capacitatea de autoepurare a apelor de suprafață, indicatorii fizico-chimici și biologici cu ajutorul cărora se face clasificarea acestora în cele cinci categorii de calitate precum și grupele de indicatori de calitate cu ajutorul cărora se stabilesc categoriile de calitate a apelor de suprafață.

1.1 Introducere

Anticii considerau apa ca origine a tuturor lucrurilor, fruct al dragostei dintre pământ și cer. Pentru viața de pe Pământ apa este esențială datorită conținutului de minerale pe care îl are și care joacă un rol deosebit de important în menținerea sănătății umane [Al-Khashman,2009].

Cantitățile reduse de oxigen dizolvat sau, în cazul condițiilor extreme, condițiile anaerobe, conduc la dezechilibre în ecosistemele acvatice, fiind prezent mirosul și aspectul neplăcut al apelor dar și fenomenul de mortalitate al peștilor [Cox,2003; Kannel,2007].

Evaluarea calității apelor de suprafață cu ajutorul metodelor statistice

Multe dintre apele râurilor sau a izvoarelor subterane fie sunt supraexploatare fie poluate datorită creșterii populației, activităților agricole, urbanizării sau industrializării. În Polonia 3/4 din râuri sunt atât de poluate încât nu pot fi utilizate nici măcar în industrie, în China 2/3 au fost declarate ca fiind poluate, în Malaysia 40 de râuri au fost declarate ca fiind inapte pentru a susține viața acvatică din cauza gradului ridicat al poluării pe care aceste râuri îl au iar în Manila-Filipine, mai mult de 60% din râuri se presupune că de fapt au ape uzate netratate [Ayoko,2007]. Cantitatea de substanțe chimice dizolvate variază mult între diferitele categorii de ape.

Pentru managementul integrat al resurselor de apă comunitatea internațională a recomandat guvernelor aplicarea următoarelor principii [Managementul integrat al resurselor de apă].

- ✓ **principiul bazinal**
- ✓ **principiul gospodăririi unitare cantitate-calitate**
- ✓ **principiul solidarității**
- ✓ **principiul “poluatorul plătește”**
- ✓ **principiul economic ”beneficiarul plătește”**
- ✓ **principiul accesului la apă**

1.2 Clasificarea apelor

Hidrosfera (înveliș ce reprezintă aproximativ 70 % din suprafața palnetei) e formată din:

- ✓ *apa meteorică* : apa din atmosferă,
- ✓ *apa de suprafață* : apa de la suprafața pământului,
- ✓ *apa subterană*: apa de sub suprafața acestuia.

1.3 Factori de influență asupra calității apelor de suprafață

Din multitudinea de ape *naturale*, omul a intervenit asupra unora care, acum sunt denumite *modificate antropice* (de obicei râuri care au

Evaluarea calității apelor de suprafață cu ajutorul metodelor statistice fost regularizate) și chiar a creat ape *stătătoare* sau *curgătoare artificiale*, cum sunt *lacurile* numite *curent de acumulare* sau, respectiv *canalele*. În funcție de conținutul de săruri dizolvate se face o distincție netă a apelor.

În funcție de debit, temperatură, natura și concentrația substanțelor dizolvate sau a celor aflate în suspensie, conținutul biologic și microbiologic etc., apele dulci de suprafață diferă între ele mai mult sau mai puțin.

Calitatea apei este influențată atât de factori naturali cât și de factori antropici.

Factori antropici

Influențele activităților urbane la fel ca și influența efectelor naturale ca: schimbările climatice, precipitațiile, alterarea și eroziunea scoarței terestre fac ca apele de suprafață să se degradeze făcându-le improprie pentru consum, agricultură, industrie sau pentru utilizări ”domestice” [Simeonov,2003; Carpenter,1998; Jarvie,1998, Jeong,2003].

Factori naturali

Condițiile climatice: Apele rezultate din topirea zăpezii sunt moi, cu conținut bacterian ridicat.

Condițiile geografice: Apele de munte, cu curgere rapidă, diferă de cele de șes ca putere de transport, gradient, acoperire a albiei etc.

Condiții geologice: Solurile argiloase introduc în apă o mare cantitate de suspensii. Cele organice și mlaștinile produc colorație.

Vegetația: Vegetația atacă prin rădăcini (mecanic) și prin mecanisme biochimice roca dură, generând astfel și particule antrenabile de către ape ca suspensii.

Anotimpul: Toamna, în ape este antrenat frunziș și alte resturi vegetale, modificându-se culoarea, gustul, conținutul bacterian și cantitatea de carbon organic și azot din acestea.

Evaluarea calității apelor de suprafață cu ajutorul metodelor statistice

Variația diurnă: Ziua, algele din apă produc oxigen, noaptea consumă. Concentrația de oxigen dizolvat prin urmare variază și ea într-o anumită măsură.

Practicile manageriale cu privire la resursele naturale: Terenurile suprapășunate sau denudate sunt susceptibile la eroziune.

1.4 Caracteristici și evoluții ale apelor de suprafață

Până la un punct, apele au capacitate de purificare naturală, denumită impropriu autoepurare sau autopurificare, și definită prin capacitatea pe care o are apa naturală de a neutraliza impuritățile ajunse în ea și de a restabili echilibrul ecologic existent anterior impurificării. Autopurificarea se realizează prin:

- ✓ *proces fizice:*
- ✓ *proces chimice:*
- ✓ *proces biologice:*
- ✓ *proces biochimice*

Autoepurarea este influențată negativ de curgerea lentă și neturbulentă, de temperaturi prea joase sau prea înalte ale apei, de concentrații prea mari de toxice, de spume sau substanțe ce formează pelicule la suprafața apei etc.

Indicatori de calitatea ai apelor de suprafață

Pentru precizarea *caracteristicilor de calitate a apei* se utilizează următoarea terminologie:

- ✓ **criterii de calitate a apei**
- ✓ **indicatori de calitate ai apei -**
- ✓ **parametri de calitate ai apei**
- ✓ **valori standardizate ale calității apei**

Evaluarea calității apelor de suprafață cu ajutorul metodelor statistice

Pentru caracterizarea calității și gradului de poluare a unei ape se utilizează indicatorii de calitate. Pe baza considerentelor din legislație [Anexa Ordin 161,2006] și pe baza experienței acumulate în analiza principalilor parametrii de calitate ai apei se poate prezenta o formă sintetică a clasificării acestora așa cum este prezentată în tabelul 1-1.

Tabel nr. 1-1 Clasificarea indicatorilor de calitate după natura și efectele pe care le au asupra apei

Criterii de clasificare	Clase de indicatori	Subclase de indicatori
după natura indicatorilor de calitate	indicatori organoleptici	gust
		miros
	indicatori fizici	pH
		conductivitate electrică
		culoare
		turbiditate
	indicatori chimici	
	indicatori chimici toxici	
	indicatori radioactivi	
indicatori bacteriologici		
indicatori biologici		
după natura și efectul pe care îl au asupra apei	indicatori fizico-chimici generali	temperatura
		pH
	indicatorii regimului de oxigen	oxigen dizolvat (OD)
		consumul biochimic de oxigen (CBO _n)
		consumul chimic de oxigen (CCO-Cr și CCO-Mn)
	indicatorii gradului de mineralizare	reziduul fix
		cloruri, sulfați
		calciu, magneziu, sodiu, etc.
indicatori fizico -	carbon organic total (COT)	

Criterii de clasificare	Clase de indicatori	Subclase de indicatori	
	chimici selectivi	azot Kjeldhal și azot total, fosfați	
		duritate, alcalinitate	
	indicatori fizico - chimici specifici (toxici)		cianuri
			fenoli
			hidrocarburi aromatice mono și polinucleare
			detergenți
			metale grele (mercur, cadmiu, plumb, zinc, cobalt, fier, etc.)
			pesticide
			arsen
			uraniu natural
			trihalometani
			indicatori radioactivi
	activitate specifică admisă a fiecărui radionuclid		
	indicatori biologici		reflectă gradul de saprobitate a apei, prin analiza speciilor de organisme care populează mediul acvatic

CAPITOLUL 2 Metode statistice

Capitolul 2 intitulat „Metode statistice” este alcătuit din trei subcapitole în care sunt prezentate: noțiuni introductive referitoare la metodele statistice utilizate în studiul calității apelor de suprafață, definițiile și formulele matematice cu care se pot calcula parametrii statistici de tendință și parametrii statistici de împrăștiere utilizați în analiza statistică a tezei de doctorat, descrierea succintă din punct de vedere matematic a metodelor statistice utilizate la elaborarea tezei de doctorat (analiza corelației bivariante Pearson, analiza ANOVA bifactorială, analiza regresiei multiple, funcții de interpolare cu care s-a

Evaluarea calității apelor de suprafață cu ajutorul metodelor statistice
încercat elaborarea unui model dinamic de caracterizare a calității
apelor de suprafață.

2.1 Introducere

Concentrația poluanților din diverse puncte de prelevare în diferite perioade ale anului sunt subiectul unei mari variabilități spațiale și temporale, variabilitate care necesită o evaluare atentă și o interpretare deosebită [Ayoko,2007]. În plus, calitatea apelor depinde de o varietate mare de parametri chimici și fizico-chimici iar o predicție semnificativă, o analiză a claselor de calitate sau o apreciere a modului în care va evolua calitatea apelor necesită o multitudine variată de metode de predicție pentru interpretare sistematică și simultană a datelor. Ca atare, un mare număr de metode statistice de analiză și metode multivariate de predicție au fost aplicate sistemului multidata rezultat din analiza probelor de apă [Einax,1997].

2.2 Semnificația parametrilor statistici ai unei repartiții teoretice normale

Parametrii statistici sunt mărimi dimensionale sau adimensionale care caracterizează sintetic o populație statistică. Parametrii statistici utilizați se clasifică în funcție de semnificațiile pe care le au, în două categorii distincte astfel:

1. *Parametrii statistici de tendință (de centrare, plasare);*
2. *Parametrii statistici de împrăștiere (de concentrare).*

2.3 Metode statistice de analiză a datelor

Analiza trendului evolutiv al unei variabile dependente x , de una sau mai multe variabile independente, poate fi realizată, în funcție de scopul propus, cu ajutorul mai multor tipuri de teste. O parte din elaborat un model dinamic al variabilității calității apelor de suprafață).

Metoda regresiei

În cazul în care două seturi de date variază împreună, *corelația* ne spune dacă această variație este directă (pozitivă) sau inversă (negativă). De asemenea, corelația ne indică puterea acestei relații prin valoarea *covarianței*. Cu toate acestea există alte informații folositoare pe care corelația nu le indică, cum ar fi:

- care este forma matematică a relației (incluzând modul în care se modifică o variabilă în raport cu cealaltă);
- dacă și cu cât, deviază de la formula generală orice observație particulară;
- cum putem folosi relația de corelație pentru a prezice sau prognoza valoarea cea mai probabilă pentru a doua variabilă, dacă cunoaștem o valoare dată a unei variabile.

Regresia permite aflarea tuturor acestor informații, ea fiind complementară corelației. Prin intermediul regresiei se pot face *predicții* asupra unei variabile, în funcție de valoarea altei variabile.

Predicția este procesul de estimare a valorii unei variabile cunoscând valoarea altei variabile.

Analiza regresiei poate avea diferite forme. Cea mai simplă este *regresia liniară simplă*.

De asemenea, este posibil să se facă *regresia liniară multiplă*, în care este definită relația dintre o variabilă dependentă "predicted" și două sau mai multe variabile independente "predictor".

Funcții de interpolare

Există o multitudine de funcții care ar putea fi utilizate pentru elaborarea unei funcții de predicție a unei variabile independente x în raport cu o altă variabilă dependentă. Dintre acestea mai utilizate sunt: funcția de interpolare polinomială, funcția Fourier și funcția Sum of Sine.

Parametrii de calitate ai funcțiilor de interpolare

Evaluarea calității apelor de suprafață cu ajutorul metodelor statistice

Toate cele trei funcții anterior prezentate (vezi 2.1.2.4.1÷2.1.2.4.3) sunt caracterizate de o serie de parametri care arată posibilitatea utilizării, cu cea mai mare probabilitate, a uneia dintre ele astfel încât, rezultatele obținute cu acea funcție să fie de o cât mai bună calitate în ceea ce privește calitatea modelului matematic. Dintre parametrii cu ajutorul cărora se poate caracteriza o funcție din acest punct de vedere, cei mai utilizați sunt:

1. Sum of Squeres due to Errors (Suma Pătratelor Erorilor)– SSE;
2. Coeficientul de determinare - R^2 ;
3. Valoarea corectată a coeficientului de determinare (adjust R^2) - \bar{R}^2 și
4. Root Mean Squared Error (Rădăcina pătrată a Mediei Pătratelor Erorilor) - RMSE.

PARTEA ORIGINALĂ

CAPITOLUL 3 Metodologii experimentale

Capitolul 3 intitulat „Metodologii experimentale” este structurat în două subcapitole care conțin: descrierea principiului metodelor standard de analiză care au stat la baza determinărilor valorice a celor douăzeci și doi de indicatori de calitate (valori cu care s-a efectuat studiul statistic) și o caracterizare sumară a bazinului hidrografic din care fac parte apele râului Prut. Este prezentată aici repartiția pe secțiuni precum și repartiția pe lungimi a bazinului hidrografic Prut din punctul de vedere al calității apei de suprafață precum și pozițiile punctelor de prelevare a probelor, caracterizarea solului bazinului hidrografic Prut și situația terenurilor aflate în zona limitrofă albiei râului Prut.

3.1 Parametrii analizați

Astfel, au fost luați în analiză indicatori care caracterizează:

- ✓ **Regimul de curgere** al râului: debitul (Q);
- ✓ **Regimul termic și de acidifiere**: T, pH, alcalinitate totală (AT) și alcalinitatea permanentă (Ap), anionul carbonat acid (HCO_3^-);
- ✓ **Regimul oxigenului**: oxigen dizolvat (OD), saturația în oxigen (Sat O_2), consum chimic de oxigen prin metoda permanganat (CCO-Mn), consum chimic de oxigen prin metoda bicromat (CCO-Cr), consum biochimic de oxigen la 5 zile (CBO_5);
- ✓ **Regimul nutrienților**: cationul amoniu (NH_4^+), anionul azotat (NO_3^-), anionul azotit (NO_2^-), anionul fosfat (PO_4^{3-});
- ✓ **Gradul de mineralizare** (salinitatea): anionul clorură (Cl^-), anionul sulfat (SO_4^{2-}), , conductivitatea (C), reziduu filtrabil la 105°C (Rf), materii totale în suspensie (MTS);

Evaluarea calității apelor de suprafață cu ajutorul metodelor statistice

- ✓ **Conținutul de metale:** fer (Fe-total);
- ✓ **Conținutul de substanțe toxice:** detergenți (detergenți);

Indicatorii mai sus menționați au fost determinați în conformitate cu standardele aflate în vigoare într-o perioadă de opt ani la trei stații de prelevare. Metodele utilizate precum și deviațiile standard ale acestora fiind prezentate sub formă de tabel (tabel 3-1).

3.2 Stații de prelevare

Bazinul hidrografic al râului Prut este situat în extremitatea nord-estică a bazinului Dunării și se învecinează cu bazinele Tisa la nord-vest, Siret la vest și Nistru la nord și est.

Prutul este un râu lung de 953 km, care izvorăște în apropiere de muntele Hoverla din Carpații Păduroși, din Ucraina, de unde curge spre est, mare parte din curs fiind apoi orientată pe direcția sud-est. Se varsă în Dunăre lângă Reni, Ucraina, la est de orașul Galați.

În figura 3-1 sunt prezentate principalele tipuri de unități geologice din spațiul hidrografic Prut – Bârlad precum și poziția celor trei stații analizate corespunzătoare punctelor de prelevare a probelor de apă. Cele trei puncte de prelevare sunt situate pe malul românesc al râului Prut în lunca inferioară a acestuia și au fost denumite astfel:

- ✓ **stația Oancea** - stația amonte - este punctul de prelevare a probelor aflat lângă localitatea Oancea;
- ✓ **stația Șivița** - stația mediană – este punctul de prelevare a probelor aflat lângă localitatea Șivița;
- ✓ **stația Giurgiulești** - stația aval – este punctul de prelevare a probelor aflat lângă localitatea Giurgiulești. Stația Giurgiulești se află înaintea punctului de confluență a râului Prut cu fluviul Dunăre. Lunca inferioară a râului Prut este parțial înmlăștinată. În prima jumătate a secolului XX, o parte a luncii Prutului era încă ocupată de bălți, mlaștini, lacuri în care viețuia o lume animală acvatică foarte bogată (pești, păsări, mamifere). Marea majoritate a acestor

Evaluarea calității apelor de suprafață cu ajutorul metodelor statistice
 bălți și mlaștini au fost transformate în terenuri folosite în
 agricultură și/sau zootehnie (figura 3-2).

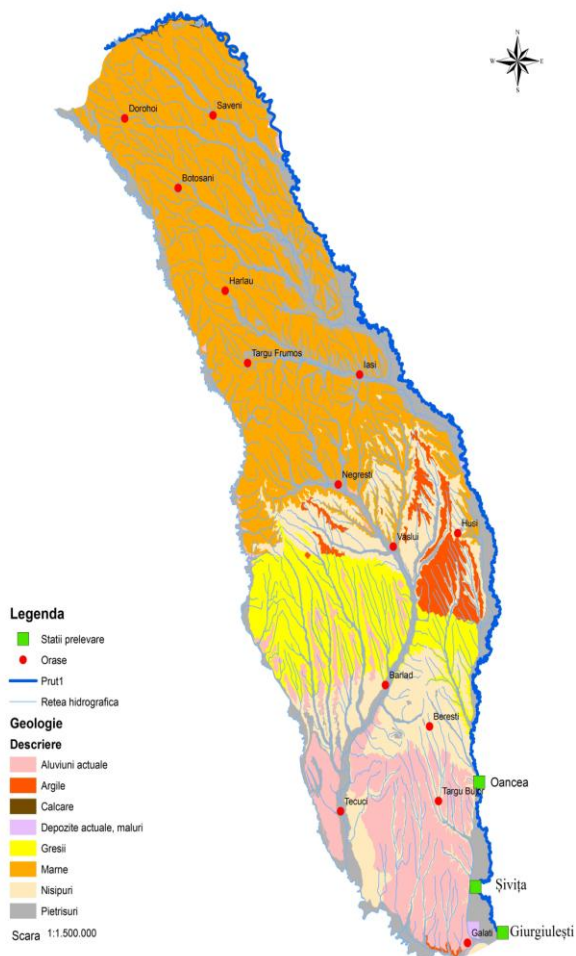


Figura 3-1 Stațiile de prelevare și principalele unități geologice prezente în spațiul hidrografic al râului Prut

În figura 3-2 este prezentată natura terenurilor aflate în zona limitrofă punctelor de prelevare a apelor râului Prut, există suprafețe mari de terenuri inundabile, obținute în urma desecării unei părți din

Evaluarea calității apelor de suprafață cu ajutorul metodelor statistice
bălțile sau mlaștinile care altădată alcătuiau Lunca inferioară a Prutului.

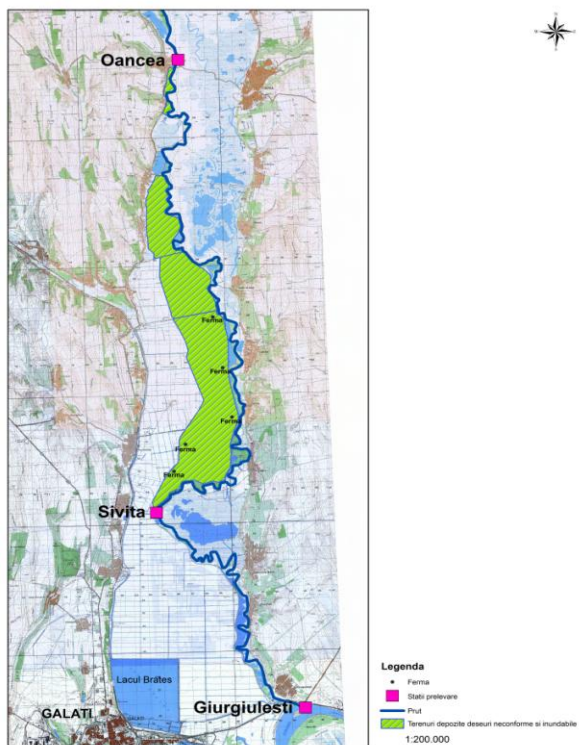


Figura 3-2 Situația terenurilor inundabile și poziția fermelor din zona limitrofă stațiilor de prelevare a apelor râului Prut

Aceste suprafețe de teren sunt utilizate azi în agricultură și/sau în zootehnie, fapt care le face vulnerabile a fi potențial poluante în cazul unor precipitații mai abundente sau chiar a inundațiilor [Plan de Management al bazinului hidrografic Prut-Bîrlad,2011].

CAPITOLUL 4 Colectarea, analiza și interpretarea datelor privind indicatorii de calitate ai apelor de suprafață în bazinul hidrografic Prut

Capitolul 4 intitulat „Colectarea, analiza și interpretarea datelor privind indicatorii de calitate ai apelor de suprafață în bazinul hidrografic Prut” cuprinde opt subcapitole în care sunt descrise detaliat rezultatele obținute și concluziile la care s-a ajuns în urma aplicării diferitelor metode statistice în vederea stabilirii existenței unor legături sau a unor antilegături între indicatorii analizați, a modului în care aceștia se influențează reciproc. Metodele de analiză statistică utilizate au fost: variația anuală și sezonieră, analiza de tendință cu diagrame tip Boxplot, analiza de corelație bivariată Pearson, analiza ANOVA bifactorială, analiza de regresie multiliniară și funcții de interpolare polinomiale, Fourier și Sum of Sine.

4.1 Studiul evoluției calității apelor râului Prut

Lucrarea de față face o evaluare a evoluției calității apei râului Prut pe o perioadă de opt ani, între ianuarie 2002 și decembrie 2010, utilizând diferite metode statistice. Pentru aceasta, au fost luate în analiză valorile a douăzeci și doi de parametri fizico-chimici de la trei stații situate pe malul românesc al râului Prut (stația de prelevare *amonte* - **Oancea**, stația de prelevare *mediană* - **Șivița** și stația de prelevare *aval* - **Giurgiulești**), parametri care se determină în mod uzual în vederea stabilirii clasei de calitate din care face parte apa râului. Începând cu anul 2008, trimestrial, au fost luate și analizate probe de apă din râul Prut de la cele trei stații de prelevare. Parametrii mai sus menționați (excepție – debitul) au fost determinați și în cadrul autolaboratorului CREDENTIAL ce aparține Facultății de Științe și

Evaluarea calității apelor de suprafață cu ajutorul metodelor statistice
Mediu din Galați. Întrucât rezultatele obținute aveau valori comparabile cu cele furnizate au fost luate în analiza statistică.

Cazurile excluse de validarea statistică reprezintă de fapt lunile în care nu au fost prelevate probe de apă și ca atare nu au fost nici analizate. Cazurile valide utilizate în prelucrarea statistică sunt prezentate în tabelul 4-2.

4.2 Evoluția spațio - temporală a calității apelor râului Prut

4.2.1 Debitul

În figura 4-1 este reprezentată variația (a) anuală și (b) sezonieră spațio - temporală a debitului râului Prut la stațiile Oancea, Șivița și Giurgiulești în perioada 2002 – 2010

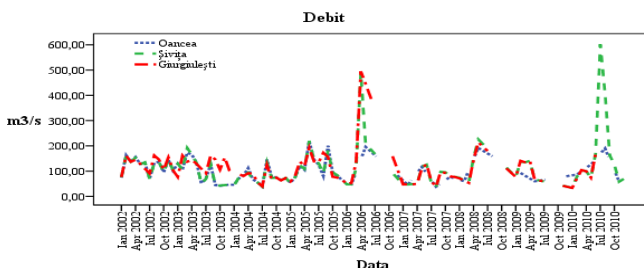


Figura 4-1(a) Variația spațio - temporală a debitului la stațiile Oancea, Șivița și Giurgiulești în perioada 2002 – 2010 ANUALĂ

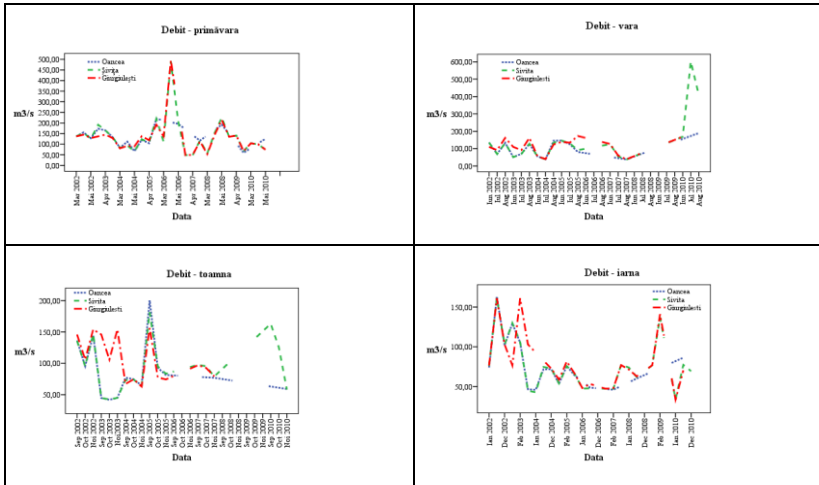


Figura 4-1(b) Variația spațio - temporală a debitului la stațiile Oancea, Șivița și Giurgiuiești în perioada 2002 – 2010 SEZONIERĂ

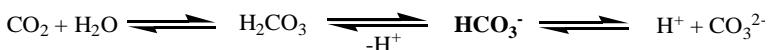
Diferențele semnificative dintre valorile maximelor debitului se datorează faptului că în perioadele în care au fost inundații, măsurarea debitului a fost făcută numai la una din cele trei stații analizate. Media valorilor debitului este de 101,32 m³/s la stația Oancea, de 112, 29 m³/s la stația Șivița și de 108,73 m³/s la stația Giurgiuiești. Din această cauză râul Prut poate fi încadrat în categoria râurilor cu debit relativ mic.

4.2.2 Regimul termic și de acidifiere

Anionul carbonat acid

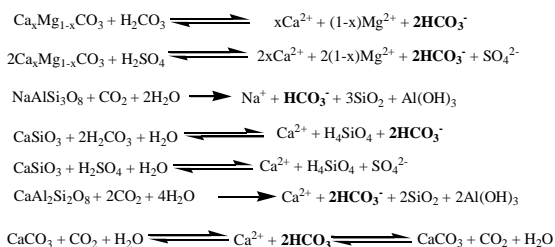
De obicei conținutul în acid humic, CO₂, CO₃²⁻ și HCO₃⁻ este reflectat în valoarea pH-ului apelor de suprafață și al celor subterane [Olajire,2001; Jior,1991; Ayoko,2007;].

Prezența în apă a ionului HCO₃⁻ se datorează CO₂ extras din aer și eliberat din sol prin degradarea naturală a acestuia sau datorită activităților biochimice [Al-Khashman,2007] conform următorului mecanism [Zăvoianu,2006]:



Evaluarea calității apelor de suprafață cu ajutorul metodelor statistice

Carbonații și silicații din calcare (care conțin carbonați) și feldspații (care conțin silicați de K, Na și Ca) pot fi descompuși sau dizolvați de către apa din precipitații încărcată deja cu dioxid de carbon [Zăvoianu,2006; Chetelat,2008] sau de anionii SO_4^{2-} existenți în apele de suprafață sub forma acidului sulfuric [Xu Zhifang,2007, Chetelat,2008]. Prin aceste procese se ajunge la formarea bicarbonaților (HCO_3^-), frecvent întâlniți în apele naturale, bicarbonați care pot influența pH-ul acestora, Reacțiile la echilibru conform cărora se formează HCO_3^- și care pot avea loc în apele de suprafață pot fi:



În figura 4-4 este reprezentată variația spațio - temporală pentru HCO_3^- la stațiile Oancea, Șivița și Giurgiuilești în perioada 2002-2010 (a) anuală și (b) sezonieră.

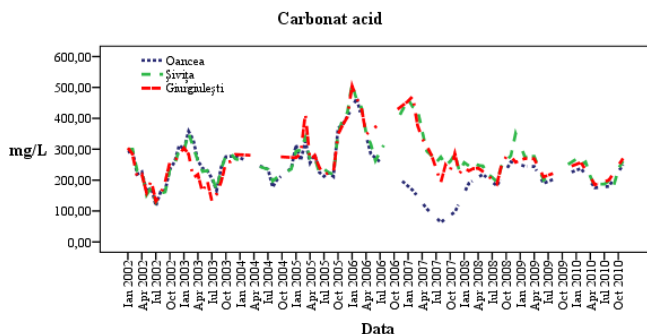


Figura 4-4 (a) Variația spațio - temporală pentru HCO_3^- la stațiile Oancea, Șivița și Giurgiuilești în perioada 2002-2010 ANUALĂ

Evaluarea calității apelor de suprafață cu ajutorul metodelor statistice

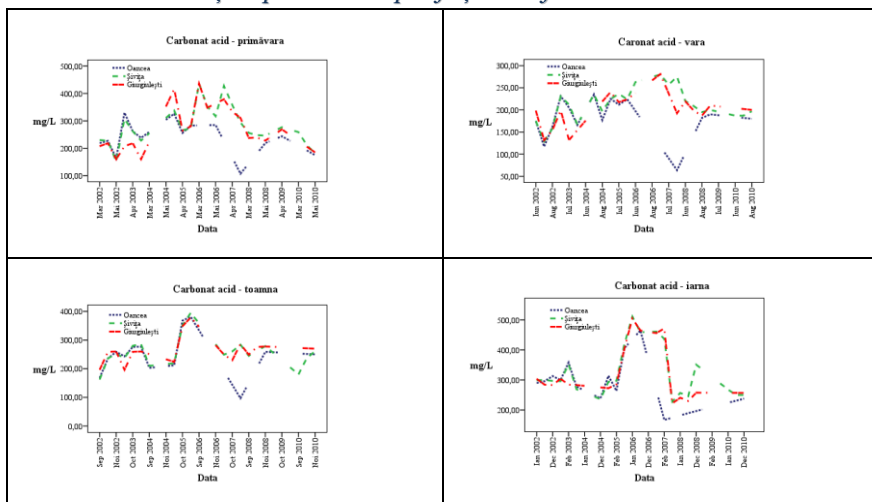


Figura 4-2 (b) Variația spațio - temporală pentru HCO₃⁻ la stațiile Oancea, Șivița și Giurgiuilești în perioada 2002-2010 SEZONIERĂ

Așa cum se observă din figura 4-4(b), valorile cele mai mari ale concentrațiilor anionilor HCO₃⁻ au fost înregistrate în perioada de primăvară și iarnă, perioadă în care debitele sunt mai crescute și în care conținutul celorlalte săruri este mai scăzut pentru apele de suprafață. Acest fapt sugerează că la debite mai mari au loc mai intens fenomenele de dizolvare și descompunere a carbonaților și silicaților din calcarele și feldspații peste care apele râului Prut trec, spre deosebire de perioadele cu debite mai scăzute.

4.3 Diagrame Boxplot

În vederea studierii tendinței parametrilor analizați, în perioada 2002 – 2010, au fost realizate, comparativ pentru cele trei stații analizate, diagrame de tip Boxplot pentru fiecare parametru.

În figura 4-22 sunt reprezentate diagramele tip Boxplot pentru debit și pentru parametrii regimului termic și de acidifiere la stațiile Oancea, Șivița și Giurgiuilești în perioada 2002 – 2010.

Din diagramele prezentate în figura 4-22 se pot face următoarele afirmații:

Evaluarea calității apelor de suprafață cu ajutorul metodelor statistice

Temperatura are valoarea mediană în jurul valorii de 11°C și are o ușoară tendință crescătoare de la stația amonte la stația aval. Nu au fost înregistrate valori care să fie considerate valori exceptate de la valorile normale pentru zona în care se află situat râul Prut.

pH-ul are mediana în jurul valorii de 8,0 la toate stațiile analizate. Atât la stația mediană cât și la cea aval au fost înregistrate puține valori aberante; două în domeniul ușor alcalin (8,5÷9,1) și 3 în domeniul 7,5÷8,0.

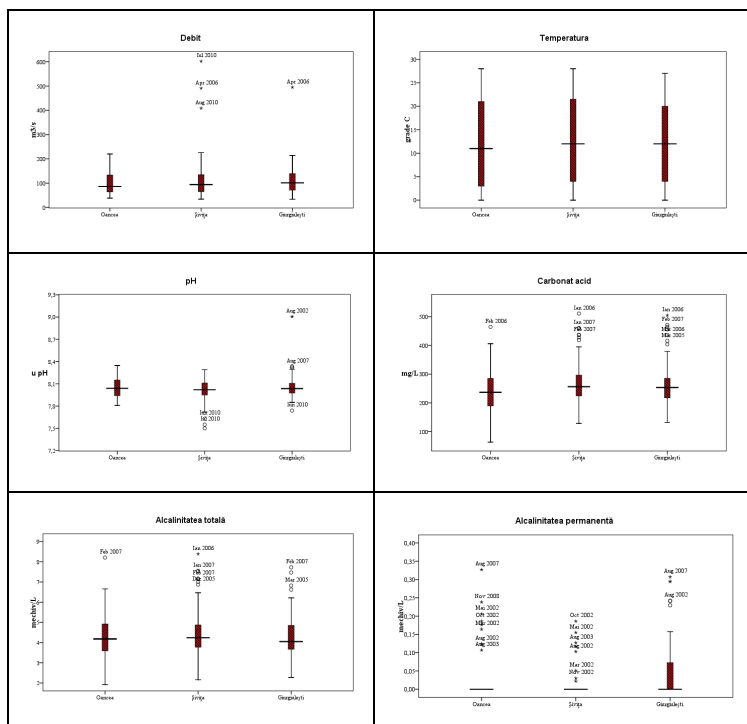


Figura 4-22 Diagrame Boxplot pentru debit și parametrii regimului termic și de acidifiere la stațiile Oancea, Șivița și Giurgiulești în perioada 2002 – 2010

4.4 Analiza corelației bivariante Pearson

În vederea stabilirii prezenței unor eventuale legături sau antilegături dintre variabilele analizate, precum și intensitatea acestora, a fost făcută analiza de corelație bivariată Pearson între cei douăzeci și doi de parametri, de la cele trei stații analizate (Oancea, Șivița și Giurgiuilești), pe o perioadă care însumează 108 luni cu ajutorul unui soft specializat (SPSS varianta 16.0) rulat sub sistemul de operare Windows 7 Ultimate. Întrucât valorile parametrilor studiați sunt în domenii diferite de valori, analiza corelației a fost realizată numai după ce, în prealabil, au fost supuse normalizării de tip z a datelor. Rezultatul analizei de corelație este dat sub forma unui tabel al corelărilor, tabel care conține atât matricea coeficienților de corelație pentru care este precizat și pragul de semnificație (Sig.) cât și numărul, N , al observațiilor luate în considerare. Valorile din tabel sunt distribuite simetric, de o parte și de alta a diagonalei coeficienților de corelație egali cu 1, corespunzători corelației fiecărei variabile cu ea însăși.

4.5 Studiul preliminar privind legăturile dintre grupe de parametri de stare

Pentru cei 22 de parametri de la cele trei stații a fost realizată analiza corelației bivariante Pearson în vederea obținerii de informații primare cu privire la eventualele legături sau antilegături între aceștia. Aceste informații au servit ca informații preliminare pentru un alt tip de analiză statistică, analiza varianței bifactorială ANOVA (ANOVA two way).

În tabelul 4-6 sunt sintetizate rezultatele acestei analize, fiind specificate doar cazurile în care, în urma analizei ANOVA coeficientul de semnificație (Sig.) este corespunzător. De exemplu, în cazul în care variabila independentă este Q iar toți ceilalți parametri au fost considerați variabile dependente, pentru stația Oancea, analiza ANOVA a dat rezultate semnificative pentru NH_4^+ , NO_2^- , Cl^- și SO_4^{2-} .

Evaluarea calității apelor de suprafață cu ajutorul metodelor statistice

Pentru aceeași variabilă dependentă, în cazul stației Șivița, semnificative au fost doar pentru NH_4^+ , Cl^- și SO_4^{2-} iar în cazul stației Giurgiuilești au fost doar pentru NH_4^+ și NO_2^- . Ca atare, pentru setul de variabile format din Q și NH_4^+ nu a fost realizată nici o reprezentare grafică.

Tabel nr. 4-6 Rezultatele analizei ANOVA pentru stațiile Oancea, Șivița și Giurgiuilești

Nr. crt.	Funcția	Oancea	Șivița	Giurgiuilești
1.	Q și NH_4^+ vs toți ceilalți parametrii	NO_2^-	-	NO_2^-
		Cl^-	Cl^-	-
		SO_4^{2-}	SO_4^{2-}	-
2.	Q și NO_2^- vs toți ceilalți parametrii	MTS	-	MTS
		NH_4^+	-	NH_4^+
		detergenți	-	detergenți
		PO_4^{3-}	-	PO_4^{3-}
3.	Q și NO_3^- vs toți ceilalți parametrii	SO_4^{2-}	SO_4^{2-}	SO_4^{2-}
		HCO_3^-	HCO_3^-	HCO_3^-
		-	OD	OD
		C	C	C
		-	Rf	Rf
		Cl^-	Cl^-	Cl^-
		-	CBO5	CBO5
		MTS	-	MTS
		-	detergenți	detergenți
		-	AT	AT
4.	Q și PO_4^{3-} vs toți ceilalți parametrii	NO_2^-	-	NO_2^-

Se observă că pentru setul de mărimi $Q - \text{NO}_3^- - \text{Cl}^-$, există rezultate semnificative la toate cele trei stații analizate, la fel și pentru seturile $Q - \text{NO}_3^- - \text{HCO}_3^-$, respectiv $Q - \text{NO}_3^- - \text{SO}_4^{2-}$. Acest fapt ne-a permis să luăm în considerare aceste seturi de parametri de stare în vederea realizării unei analize de regresie multiliniară în care variabila independentă a fost considerată a fi Q iar variabile dependente au fost considerați parametrii: NO_3^- , HCO_3^- , Cl^- și SO_4^{2-} .

În figura 4-27 este reprezentată suprafața determinată pe baza analizei de regresie multiliniară (prin metoda celor mai mici pătrate) în

Evaluarea calității apelor de suprafață cu ajutorul metodelor statistice
 cazul modelului tridimensional Q versus NO_3^- versus Cl^- pentru cele
 trei stații analizate, de-a lungul a opt ani, pe o perioadă cuprinsă între
 2002 -2010.

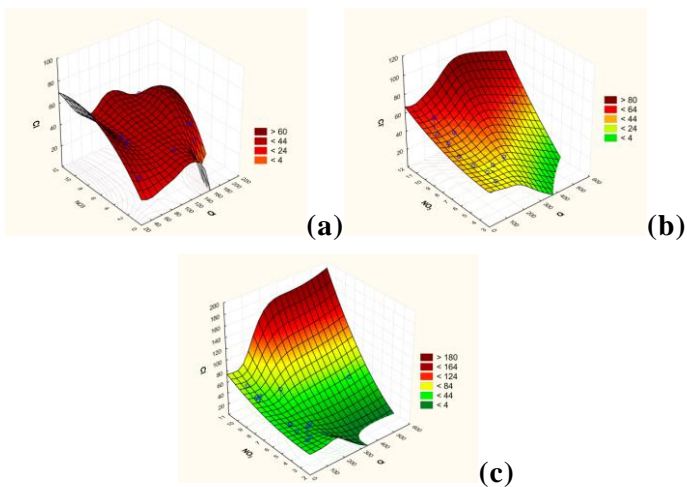


Figura 4-27 Modelul tridimensional Q vs NO_3^- vs Cl^- pentru stațiile analizate în perioada 2002-2010: (a) Oancea, (b) Șivița și (c) Giurgiuiești

Pentru stația amonte, se observă un comportament diferit față de celelalte două stații în cazul variației concentrației anionilor clorură față de debit și NO_3^- . Astfel, se observă că, la valori mici ale debitului și pe măsură ce are loc o creștere a acestuia, concentrația anionilor clorură scade o dată cu scăderea concentrației anionilor NO_3^- . Fenomenul poate fi datorat fenomenului de diluție. La valori mai mari ale debitului, odată cu creșterea acestuia, concentrația anionilor clorură crește și ea, iar concentrația anionilor NO_3^- scade. Acest fapt poate fi pus pe seama a două fenomene antagonice care au loc simultan.

4.6 Regresia multilineară

Datorită modului de comportare a variabilelor dependente (SO_4^{2-} , Cl^- și HCO_3^-) raportate la cele independente (Q și NO_3^-) studiat cu ajutorul analizei ANOVA și reprezentat grafic prin modelele tridimensionale din figurile 4-27÷4-29, s-a extins studiul modelului statistic, folosind analiza de regresie multidimensională într-un mod

Evaluarea calității apelor de suprafață cu ajutorul metodelor statistice
iterativ. Practic, un studiu sistematic în care au fost luați în considerare cei 22 de parametri măsurați, a dus la analizarea unui număr de 231 modele bidimensionale diferite rezultate din combinații de 22 luate câte 2 (C_{22}^2), 1540 modele tridimensionale diferite rezultate din combinații de 22 luate câte 3 (C_{22}^3) și 1352078 modele multidimensionale diferite rezultate din combinații de 22 luate câte 11 (C_{22}^{11}). A fost realizată astfel, o analiză de regresie multiliniară din a cărei ecuație s-au calculat coeficienții de regresie multiplă iar valorile obținute au fost testate utilizând atât testul t pentru pantă cât și testul t pentru intercept.

Din multitudinea de modele obținute, pe baza rezultatelor parametrilor de calitate, au fost selecționate doar două modele tridimensionale:

1. HCO_3^- vs Q vs Cl^- și

2. HCO_3^- vs Q vs SO_4^{2-}

În cazul celor două modele, drept variabilă independentă a fost utilizat debitul iar setul de variabile dependente a fost constituit din valorile concentrației parametrilor Cl^- și respectiv SO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , detergenți și PO_4^{3-} . Pentru fiecare ecuație de regresie obținută, s-au analizat valorile parametrilor de calitate (R^2 , \bar{R}^2 , multiple R, testul F, intercept, eroarea standard estimată, coeficientul de semnificație (Sig.), eroarea standard, etc.) a modelelor statistice luate în considerare în vederea stabilirii celui mai bun model (vezi capitolul 2). Utilitatea modelului este prognozarea valorilor variabilei dependente.

Modelul obținut a fost mai departe utilizat pentru a se studia dependența multiliniară a anionului carbonat acid în raport cu ceilalți parametri chimici și fizico-chimici a apelor râului Prut în perioada 2002 -2010.

Dependența multilineară a anionului carbonat acid de parametrii chimici și fizico-chimici ai sistemului

În urma analizei de regresie multiplă au fost selectate a fi reprezentate numai acele dependențe pentru care parametrii de calitate au indicat o calitate bună și foarte bună (tabel 4-7) a modelului statistic cu opt parametrii (ecuația 4-5). Ca urmare, s-a ajuns la concluzia conform căreia pot fi reprezentate și supuse interpretării următoarele dependențe multilinare:

1. HCO_3^- vs Q vs Cl^- ,
2. HCO_3^- vs Q vs SO_4^{2-} ,
3. HCO_3^- vs Q vs NO_2^- ,
4. HCO_3^- vs Q vs *detergenți*,
5. HCO_3^- vs Q vs PO_4^{3-} ,
6. HCO_3^- vs Q vs *CCO-Cr*,
7. HCO_3^- vs Q vs *Fe-total*,

Dependența multilineară a HCO_3^- versus Q versus Cl^-

Dependența multilineară a anionului carbonat acid, HCO_3^- , de debit și cloruri, Cl^- , a fost studiată prin reprezentarea modelului statistic multidimensional cu opt predictorii dat de ecuația 4-5.

Figura 4-30 este reprezentarea dependenței multilinare HCO_3^- vs Q vs Cl^- care are la bază modelul statistic cu opt parametrii, la stația Oancea, în perioada 2002-2010.

Din reprezentarea grafică (figura 4-30) se observă că, la valori mici ale debitului, o creștere a concentrației anionilor Cl^- duce la o creștere a concentrației anionilor HCO_3^- . La valori ale debitului apropiate de valorile cuartilei Q3 (aproximativ 120 m³/s), se observă o creștere bruscă a concentrației anionului HCO_3^- , creștere care are loc în prezența unor valori mari ale concentrației anionului clorură. Acest fapt sugerează că, prezența unei cantități mari de anioni clorură este responsabilă de formarea unor noi cantități de anioni HCO_3^- .

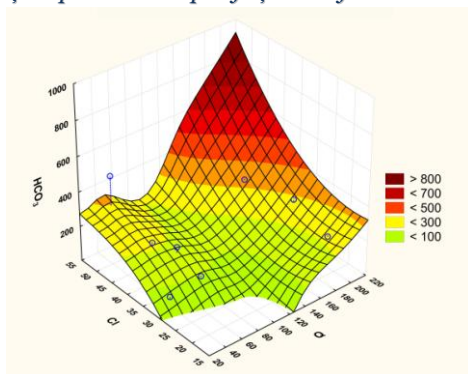


Figura 4-30 Modelul statistic multidimensional pentru dependența multilinară HCO_3^- vs Q vs Cl^- la stația Oancea, în perioada 2002 – 2010

Figura 4-31 este reprezentarea dependenței multilinare HCO_3^- vs Q vs Cl^- care are la bază modelul statistic cu opt predictorii, la stația Șivița, în perioada 2002-2010.

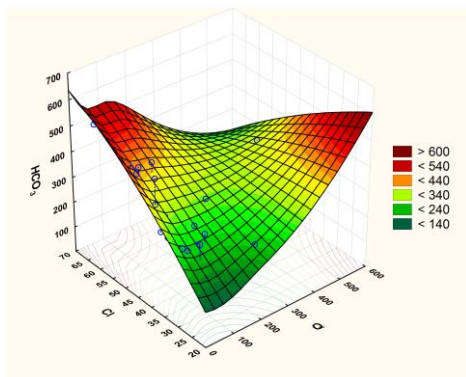


Figura 4-31 Modelul statistic multidimensional pentru dependența multilinară HCO_3^- vs Q vs Cl^- la stația Șivița, în perioada 2002 - 2010

Din reprezentarea grafică (figura 4-31) se observă că maximul concentrației anionului HCO_3^- este atins la un maxim al concentrației anionului clorură. Cu alte cuvinte, o creștere a concentrației anionilor clorură favorizează formarea de noi cantități de anioni HCO_3^- . Această manifestare a legăturii dintre anionul clorură și anionul HCO_3^- , se manifestă pregnant la debite mici.

Evaluarea calității apelor de suprafață cu ajutorul metodelor statistice

Figura 4-32 este reprezentarea dependenței multilinare HCO_3^- vs Q vs Cl^- care are la bază modelul statistic cu opt predictorii, la stația Giurgiuilești, în perioada 2002-2010.

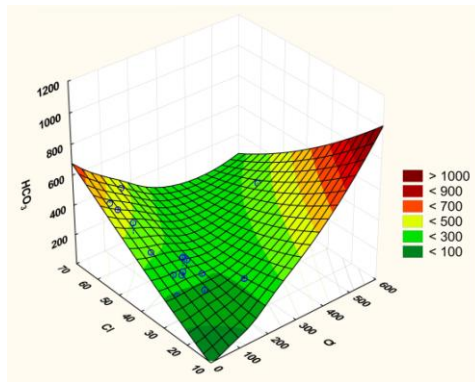


Figura 4-32 Modelul statistic multidimensional pentru dependența multilinară HCO_3^- vs Q vs Cl^- la stația Giurgiuilești, în perioada 2002 – 2010

4.7 Caracterizarea dinamică a mărimilor de stare

Modelele multidimensionale prezentate în figurile 4-27÷ 4-47 nu pot explica pe deplin comportamentul unui ecosistem acvatic natural atât de complex cum este cel al râului Prut. Din acest motiv, studiul a fost extins prin încercarea de a obține un model matematic dinamic pentru parametrii analizați pentru râului Prut. Modelul dinamic propus, va completa la final, modelul statistic multilinear determinat pentru râul Prut.

Pentru că, de obicei, funcțiile analitice se obțin prin metode de interpolare au fost luate în considerare trei metode diferite de interpolare a seriilor de date înregistrate:

- Funcția polinomială,
- Funcția Fourier,
- Funcția Sum of Sine.

Evaluarea calității apelor de suprafață cu ajutorul metodelor statistice

Toate cele trei funcții utilizate sunt caracterizate de o serie de parametri cu ajutorul cărora se poate preciza calitatea acestora din punct de vedere matematic:

1. Sum of Squares due to Errors – SSE;
2. Coeficientul de determinare - R^2 ;
3. Coeficientul adjust R squared - \bar{R}^2 și
4. Root Mean Squared Error - RMSE.

Pentru fiecare dintre funcțiile de dependență anterior prezentate au fost studiați parametrii SSE, R^2 , \bar{R}^2 și RMSE pentru a se stabili care dintre funcții corespunde mai bine pentru a putea fi utilizată în elaborarea celui mai bun model matematic de prognoză.

4.7.1 Parametrii funcțiilor de interpolare pentru dependența debitului de timp

Pentru studiul dependenței debitului de timp a fost considerată o funcție de forma:

$$Q = f(t)$$

unde: Q - debitul râului Prut; t – timpul.

Valorile calculate ale parametrilor care caracterizează funcțiile utilizate în vederea alegerii și utilizării uneia dintre ele sunt prezentate în tabelul 4-8. Pentru a putea vizualiza mai ușor care dintre funcțiile de interpolare propuse pentru studierea dependenței debitului de alți parametri, au fost realizate reprezentări grafice pentru:

1. fiecare funcție în parte,
2. pentru fiecare parametru care caracterizează funcția de interpolare și
3. pentru fiecare stație analizată.

Reprezentările grafice au fost ulterior grupate și studiate, realizând comparația mai întâi între funcții și apoi între stații.

Studiul parametrului SSE pentru funcția de dependență: $Q = f(t)$

Evaluarea calității apelor de suprafață cu ajutorul metodelor statistice

În figura 4-51 este redată variația comparativă pe stații a parametrului SSE pentru cele trei funcții de dependență a debitului în raport cu timpul; de tip polinomial, Fourier și Sum of Sine.

Din figura 4-51 se poate observa faptul cele mai bune rezultate au fost obținute la stația Giurgiuilești. Faptul că la Giurgiuilești au fost obținute cele mai bune rezultate ar putea fi datorat și constanței debitului râului Prut de-a lungul celor 8 ani analizați. (figura 4-1(a)) Variația spațio-temporală anuală a debitului la cele trei stații analizate în perioada 2002-2010).

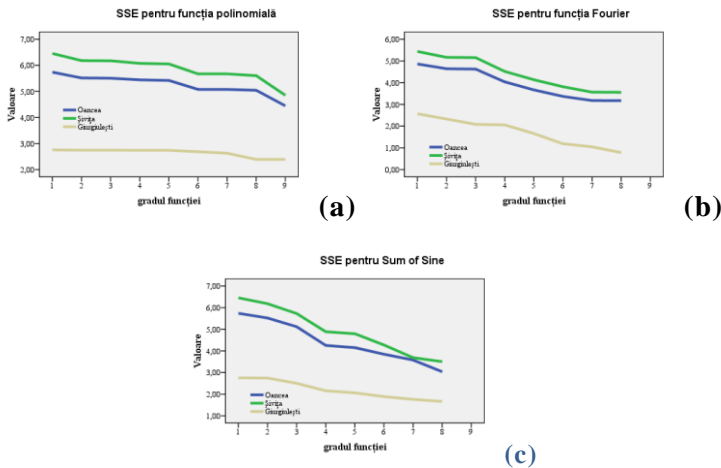
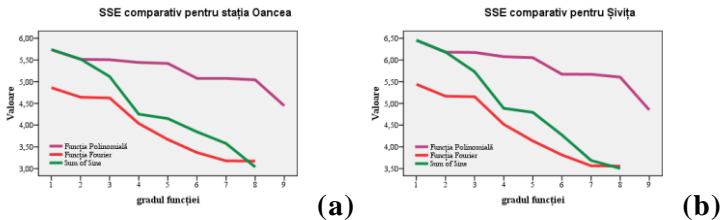
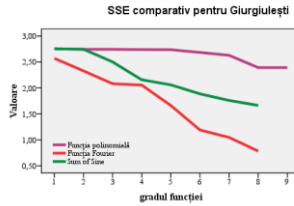


Figura 4-51 Variația comparativă pe stații a parametrului SSE pentru funcția de dependență a Q în raport cu t de tip: (a) polinomial, (b) Fourier și (c) Sum of Sine;

În figura 4-52 este reprezentată variația comparativă pe funcții a parametrului SSE la fiecare stație.





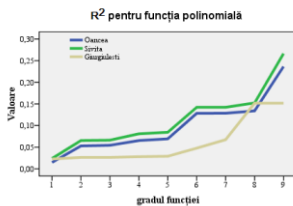
(c)

Figura 4-52 Variația comparativă pe funcții a parametrului SSE în cazul funcției de dependență a Q în raport cu t pentru stațiile analizate: (a) Oancea, (b) Șivița și (c) Giurgulești

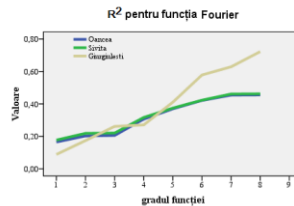
Din figura 4-52 se poate observa că, dintre toate stațiile analizate cea mai bună funcție care poate fi utilizată în prognoza debitului este dată de funcția Fourier.

Studiul parametrului R^2 pentru funcția de dependență: $Q = f(t)$

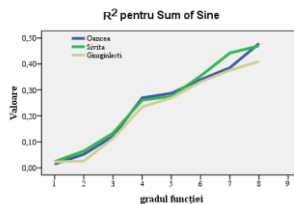
În figura 4-53 este reprezentată variația comparativă pe stații a parametrului R^2 pentru funcțiile de dependență a debitului în raport cu timpul de tip polinomial, Fourier și Sum of Sine.



(a)



(b)



(c)

Figura 4-53 Variația comparativă pe stații a parametrului R^2 pentru funcția de dependență a Q în raport cu t de tip: (a) polinomial, (b) Fourier și (c) Sum of Sine

Evaluarea calității apelor de suprafață cu ajutorul metodelor statistice

După cum se poate observa la stația Șivița au fost obținute cele mai bune rezultate cu metoda interpolării polinomiale iar la stația Giurgiuilești au fost obținute rezultate foarte bune cu celelalte două funcții: Fourier și Sum of Sine.

În figura 4-54 este reprezentată variația comparativă pe funcții a parametrului R^2 , pentru cele trei stații analizate.

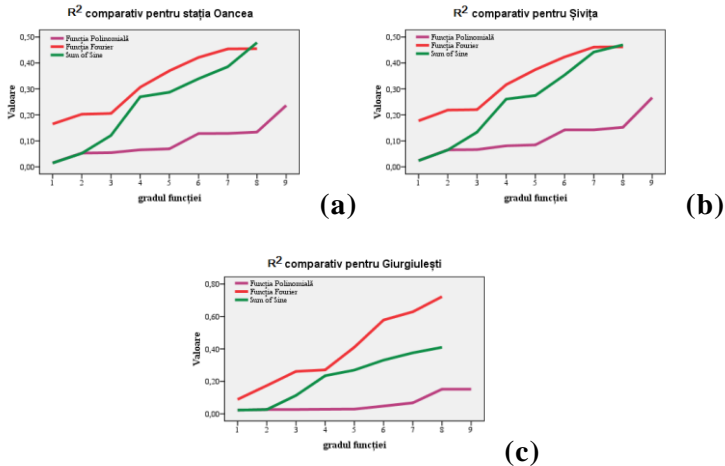


Figura 4-54 Variația comparativă pe funcții a parametrului R^2 în cazul funcției de dependență Q în raport cu t pentru stațiile analizate: (a) Oancea, (b) Șivița și (c) Giurgiuilești

După cum se poate observa cea mai bună funcție care ar putea fi folosită pentru prognoza debitului râului Prut este dată de funcția Fourier.

Studiul parametrului \bar{R}^2 pentru funcția de dependență: $Q = f(t)$

În figura 4-55 este prezentată variația comparativă pe stații a parametrului \bar{R}^2 pentru funcțiile de dependență a debitului în raport cu timpul de tip polinomial, Fourier și Sum of Sine.

Rezultate surprinzătoare au fost obținute pentru stația Oancea folosind metoda interpolării polinomiale. Pentru aceeași metodă, la

Evaluarea calității apelor de suprafață cu ajutorul metodelor statistice
 stația Giurgiuilești au fost înregistrate și valori negative fapt care sugerează că modelul conține termeni care nu ajută la realizarea predicției.

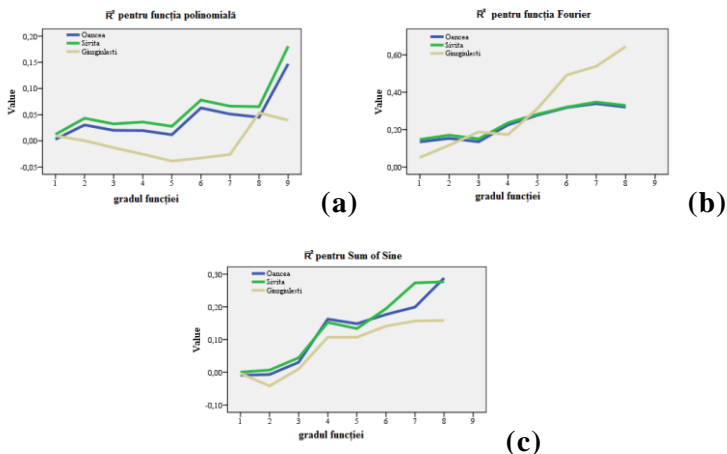


Figura 4-55 Variația comparativă pe stații a parametrului \bar{R}^2 pentru funcția de dependență Q în raport cu t de tip: (a) polinomial, (b) Fourier și (c) Sum of Sine

În figura 4-56 este prezentată variația comparativă pe funcții a parametrului \bar{R}^2 pentru toate stațiile analizate.

Evaluarea calității apelor de suprafață cu ajutorul metodelor statistice

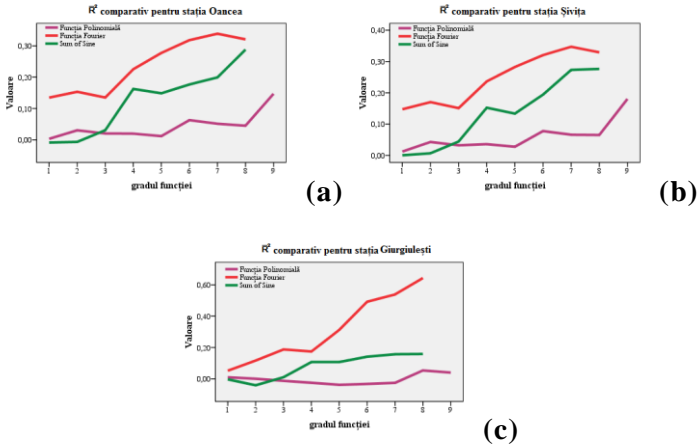
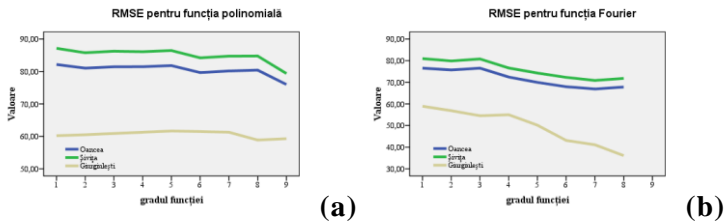


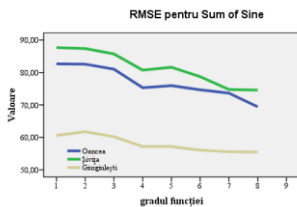
Figura 4-56 Variația comparativă pe funcții a parametrului \bar{R}^2 în cazul funcției de dependență Q în raport cu t pentru stațiile analizate: (a) Oancea, (b) Șivița și (c) Giurgiuilești

Din figura 4-56 se observă că, performanțe semnificative în predicția debitului pe râul Prut s-ar obține dacă se folosește funcția Fourier.

Studiul parametrului RMSE pentru funcția de dependență: $Q = f(t)$

În figura 4-57 este prezentată variația comparativă pe stații a parametrului RMSE pentru funcțiile de dependență a debitului în raport cu timpul de tip polinomial, Fourier și Sum of Sine.



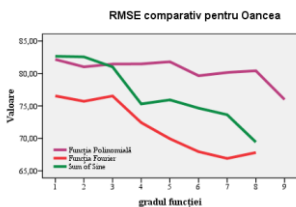


(c)

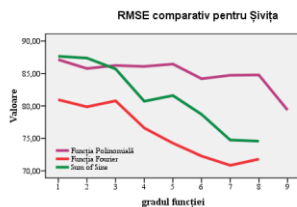
Figura 4-57 Variația comparativă pe stații a parametrului RMSE pentru funcția de dependență a Q în raport cu t de tip: (a) polinomial, (b) Fourier și (c) Sum of Sine

Din figura 4-57 se poate observa că cele mai bune rezultate pentru acest parametru se obțin pentru stația Giurgiuiești. Acest fapt duce la concluzia că la această stație funcția de predicție utilizată va avea rezultatele cele mai apropiate de realitate.

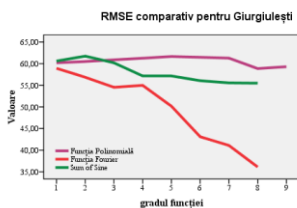
În figura 4-58 este reprezentată variația comparativă pe funcții a parametrului RMSE pentru stațiile analizate.



(a)



(b)



(c)

Figura 4-58 Variația comparativă pe funcții a parametrului RMSE în cazul funcției de dependență a Q în raport cu t pentru stațiile analizate: (a) Oancea, (b) Șivița și (c) Giurgiuiești

Din figura 4-58 se poate observa faptul că metoda interpolării polinomiale poate fi utilizată cu succes în prognoza debitului la toate stațiile.

4.7.5 Model dinamic

În urma studiului celor patru parametri de calitate (SSE, R^2 , \bar{R}^2 , RMSE) care dau informații cu privire la calitatea funcției de dependență analizate, s-a ajuns la concluzia conform căreia cea mai bună funcție cu care se poate realiza un model dinamic al dependenței unui parametru chimic de debit și de ceilalți parametri este o funcție de tip Fourier.

Astfel, pornind de la ecuația generală a unei serii Fourier armonice de tipul celei redate în ecuația 2-18, cu ajutorul unui soft specializat, (MAPPLE) a fost realizat un program cu ajutorul căruia s-a reușit calcularea coeficienților ecuației de stare, pentru fiecare stație în parte.

Parametrii independenți au valori direct dependente de variația variabilei criteriu în timp (respectiv de variația debitului) iar parametrii dependenți au valorile dependente atât de debit cât și de toți ceilalți opt predictorii. Această dependență poate fi redată cu ajutorul unei funcții de tip Fourier exprimată sub forma unei ecuații cu opt predictorii (HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , *detergenți și* PO_4^{3-}) de forma ecuației 4-5. Valoarea coeficienților a trei parametri s-a determinat utilizând Wronskian-ul funcției Fourier. Aceasta a presupus rezolvarea unui sistem de trei ecuații (funcția Fourier propriu-zisă, derivata de ordin I a funcției de tip Fourier și derivata de ordin II a aceleiași funcții) pentru fiecare stație analizată.

Rezolvând Wronskian-ul celor trei funcții de tip Fourier, corespunzătoare celor trei stații analizate, s-au obținut trei modele dinamice cu ajutorul cărora ar putea fi caracterizată calitatea apelor râului Prut. Au putut fi astfel calculați coeficienții de regresie a doi parametri predictorii: Cl^- și SO_4^{2-} și a unuia predicționat: HCO_3^- . Cu acești coeficienți se poate explica contribuția valorilor acestor parametri în ecuația de stare exprimată ca o funcție de tip Fourier cu opt predictorii.

CONCLUZII FINALE

- Evoluția spațio-temporală a douăzeci și doi de indicatori de calitate analizați pe o perioadă de opt ani pentru probe de apă din râul Prut, prelevate din trei puncte de prelevare situate în lunca inferioară a acestui râu. Acest studiu a fost realizat în mod comparativ pentru cele trei stații de prelevare, cu ajutorul graficelor de variație temporală anuală și sezonieră și a scos în evidență variabilitatea indicatorilor de calitate.

- Analiza de tendință a valorilor celor douăzeci și doi de indicatori de calitate, la cele trei stații de prelevare, realizată cu ajutorul diagramelor verticale de tip Boxplot a scos în evidență tendința către valori mari ale indicatorilor CCO-Cr și detergenți.

- Analiza de corelație bivariată Pearson a parametrilor de calitate pentru seturile de date de la fiecare stație de prelevare a evidențiat schimbarea, de la o stație la alta, a numărului de corelări dintre parametrii de calitate ai indicatorilor studiați precum și a coeficientului de semnificație cu care aceste corelări s-au stabilit.

- Analiza ANOVA bifactorială pentru fiecare set de date alcătuit din cei douăzeci și doi de indicatori de calitate, de la fiecare din cele trei stații analizate a evidențiat existența unor interdependențe între Q (variabilă independentă) și și alți patru indicatori de calitate: NO_3^- , HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} (variabile dependente).

- Analiza de regresie multiliniară a interdependenței dintre seturile de mărimi: Q vs NO_3^- vs HCO_3^- , Q vs NO_3^- vs Cl^- și Q vs NO_3^- vs SO_4^{2-} obținute în urma analizei ANOVA studiată cu ajutorul reprezentărilor tridimensionale a dus la scoaterea în evidență a prezenței unui factor extern care perturbă echilibrului chimic al ecosistemului acvatic al râului Prut între stația amonte (Oancea) și stația mediană (Șivița).

- Analiza de regresie multiplă a dus la obținerea unui model statistic multidimensional care are la bază o ecuație de regresie multiliniară cu o variabilă independentă – debitul - și opt variabile dependente (HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , detergenți și PO_4^{3-}).

- Ecuația obținută în urma analizei de regresie multiplă exprimă cel mai bine relația de interdependență dintre parametrii de calitate ai

Evaluarea calității apelor de suprafață cu ajutorul metodelor statistice

unei ape de suprafață, relație care a fost studiată și analizată cu ajutorul reprezentărilor tridimensionale a modelelor: HCO_3^- vs Q vs Cl^- , HCO_3^- vs Q vs SO_4^{2-} , HCO_3^- vs Q vs NO_2^- , HCO_3^- vs Q vs detergenți, HCO_3^- vs Q vs PO_4^{3-} , HCO_3^- vs Q vs $CCO-Cr$, HCO_3^- vs Q vs $Fe-total$.

- Plecându-se de la modelul statistic multilinear bazat pe o ecuație de stare cu opt variabile dependente și una independentă, s-a elaborat un model dinamic.

- Această ecuație a fost exprimată cu ajutorul unei funcții de tip Fourier de ordin opt. Rezolvarea acestei ecuații de stare a fost făcută utilizând Wronskian-ul funcției Fourier, cu ajutorul unui program realizat în MAPLLE (contribuție originală) și a dus la găsirea valorilor coeficienților parametrilor acestei funcții.

- Pentru fiecare stație analizată au fost elaborate modele dinamice cu ajutorul cărora poate fi studiată calitatea apelor râului Prut. Aceste modele s-au calculat coeficienții de contribuție pentru un parametru criteriu (Q), doi parametri predictorii (Cl^- și SO_4^{2-}) și un parametru predicționat (HCO_3^-).

- Toate metodele statistice utilizate au evidențiat în moduri diferite același lucru, respectiv existența unui factor exterior perturbator pentru calitatea apei situat între stația amonte (Oancea) și stația mediană (Șivița) și totodată capacitatea ecosistemului natural al râului Prut de autoepurare probată de redresarea calității apei până la vărsarea în Dunăre.

Bibliografie selectivă

- Al-Khashman, Omar Ali, 2008 “Assessment of the spring water quality in The Shoubak area , Jordan” *Environmentalist*: 203-215;
- Armean Ion, 1986, *Ecuatiile matematice ale fizicii*, Ed. Universitatea București;
- Astel A, Biziuk M., Przyjazny A., și Namieśnik J., 2006, “Chemometrics in monitoring spatial and temporal variations in drinking water quality.” *Water Research* 40, no. 8: 1706-16.
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16616291>;
- Ayoko G., Kirpal S., Balarea S., și Kokot S., 2007, “Exploratory multivariate modeling and prediction of the physico-chemical properties of surface water and groundwater.” *Journal of Hydrology* 336, no. 1–2: 115-124.
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022169406006779>;
- Bayram A., Hızır O., Bulut Numan V. și Görkem A., 2012, “Influences of Urban Wastewaters on the Stream Water Quality: a Case Study from Gumushane Province, Turkey.”, *Environmental Monitoring and Assessment*, <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22527466>;
- Boyce W. E. și DiPrima Richard C., 2005, *Elementary Differential Equations and Boundary Value Problems*, Eighth edition. John Wiley & Sons, Inc., New Jersey., [ISBN 0-471-43338-1](https://www.wiley.com/ISBN-0-471-43338-1);
- Brodnjak-Voncina D., Dobenik D., Novic M., și Zupan J., 2002. “Chemometrics characterisation of the quality of river water.” *Analytica Chimica Acta* 462, 87– 100;
- Ceangă E., Munteanu I., Bratcu A., Culea M., 2001, *Semnale, Circuite și Sisteme, Partea I: Analiza semnalelor*, Editura ACADEMICA, ISBN 973-8316-16-2;
- Chetelat B., Liu C.-Q., Zhao Z.Q., Wang Q.L., Li S.L., Li J., și Wang B.L., 2008, “Geochemistry of the Dissolved Load of the Changjiang Basin Rivers: Anthropogenic Impacts and Chemical Weathering.” *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 72, no. 17: 4254–4277.
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016703708003839>;
- Cox B.A., 2003, “A review of currently available in-stream water-quality models and their applicability for simulating dissolved

- Evaluarea calității apelor de suprafață cu ajutorul metodelor statistice* oxygen in lowland rivers.” *The Science of the Total Environment*, 314–316, 335–377;
- Georgescu L. P., Voiculescu M., Drăgan S., Timofti M., 2010 Căldăraru A., „Study of spatial and temporal variations of some physico – chemical parameters of Lower Siret River”, Conferences in Alba Iulia May 2009, *Journal of Environmental Protection and Ecology*, Volume: 11, Issue: 3, 986-992;
- Georgescu P. L., Voiculescu M., Drăgan S., Căldăraru A., Timofti M., 2010 „Study of spatial and temporal variations of some chemical pollutants of the lower Siret River”, *Journal of Environmental Protection and Ecology*, Volume: 11, Issue: 3, 837-844;
- Hiementz P.C., Rjagopolan R., 1997, *Principles of Colloid and surface Chemistry*, Marcel Dekker Inc., New York, pag. 327-340;
- Interlandi S.J., Crockett C.S., 2003, ”Recent water quality trends in the Schuylkill River, Pennsylvania, USA: a preliminary assessment of the relative influences of climate, river discharge and suburban development.” *Water Res*;37:1737–48;
- Iscen C.F., Emiroglu O., Ilhan S., Arslan N., Yilmaz V., Ahiska S., 2008, ”Application of multivariate statistical techniques in the assessment of surface water quality in Uluabat Lake, Turkey.” *Environmental Monitoring and Assessment* 144, 269– 276;
- Jeong C. H., 2003, ”Effect of landuse and urbanization on hydrochemistry and contamination of ground water from Taejon area, Korea.” *Journal of Hydrology*, 235, 194–210;
- Kannel Prakash R., Seockheon L., Sushil Kanel R., Young-S Lee și Kyu-H Ahn, 2007, “Application of QUAL2Kw for water quality modeling and dissolved oxygen control in the river Bagmati.” *Environmental monitoring and assessment* 125, no. 1–3: 201-17 <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16917690>;
- Kotti M.E., Vlessidis A.G., Thanasoulas N.C., Evmiridis N.P., 2005, ”Assessment of river water quality in Northwestern Greece.” *Water Resources Management* 19, 77–94;
- Li Si-Liang, Calmels D., Han G., Gaillardet J. și Cong-Qiang Liu, 2008, “Sulfuric Acid as an Agent of Carbonate Weathering Constrained by $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$: Examples from Southwest China.” *Earth and Planetary*

- Evaluarea calității apelor de suprafață cu ajutorul metodelor statistice Science Letters* 270, no. 3-4: 189-199
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0012821X08001568>;
- Mei-Lin Wu, Wang You-Shao, Sun Cui-Ci, Wang Haili, Jun-De Dong, Jian-Ping Yin, Shu-Hu Han, 2010, "Identification of coastal water quality by statistical analysis methods in Daya Bay, South China Sea." *Marine Pollution Bulletin* 60, no. 6, 852-860
<http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2010.01.007>;
- Merckens J. și Downing K., 1957, 2008, "The effect of tension of dissolved oxygen on the toxicity of un-ionized ammonia to several species of fish." *Annals of Applied Biology* 45: 521-527
<http://dx.doi.org/10.1111/j.1744-7348.1957.tb05891.x>;
- Olaire A.A., Imeokparia F.E., 2001, "Water quality assessment of Osun river: studies on inorganic nutrients." *Environmental Monitoring and Assessment* 69, 17-28.;
- Popa P., 2000, *Controlul analitic al gradului de poluare al mediului în scopul ameliorării condițiilor de viață și reproducere a materialului piscicol* - teză de doctorat;
- Raposo F, de la Rubia M., Borja R. și Alaiz M., 2008, "Assessment of a modified and optimised method for determining chemical oxygen demand of solid substrates and solutions with high suspended solid content." *Talanta* 76, no. 2: 448-53
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18585304>;
- Reghunath R., Murthy T.R.J., Raghavan B.R., 2002, "The utility of multivariate statistical techniques in hydrogeochemical studies: an example from Karnataka India." *Water Res.* 36, 2437-2442;
- Simeonov V, Stratis J., Samara C., Zachariadis G., Voutsas D., Anthemidis Sofoniou M. și Kouimtzi Th., 2003, "Assessment of the surface water quality in Northern Greece." *Water research* 37, no. 17: 4119-24
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12946893>;
- Singh K.P., Malik A., Sinha S., 2005, "Water quality assessment and apportionment of pollution sources of Gomti river (India) using multivariate statistical techniques - a case study." *Analytica Chimica Acta* 538, 355-374;
- Skoulikidis N. Th, Amaxidis Y., Bertahas I., Laschou S. și Gritzalis K., 2006, "Analysis of factors driving stream water composition and

- Evaluarea calității apelor de suprafață cu ajutorul metodelor statistice*
synthesis of management tools – A case study on small / medium
Greek catchments” *Science of The Total Environment* 362: 205-241;
- Sullivan Annett B., Snyder Dean M., Rounds Stewart A., 2010,
”Controls on biochemical oxygen demand in the upper Klamath
River, Oregon.” *Chemical Geology* vol. 269, pag. 12–21;
- Surugiu V., 2007, *Ecologie marină, Manual universitar, Lucrări
practice*, Editura Universității "Alexandru Ioan Cuza", ISBN 978-
973-703-253-9;
- Takiguchi H., Tsubata A., Miyata M., Odake T., Hotta H., Umemura T.
și Kin-ichi Tsunoda, 2006, “Liquid Core Waveguide
Spectrophotometry for the Sensitive Determination of Nitrite in
River Water Samples” *Analytical Sciences* Vol. 22,: 1017-1019;
- Versari A, Parpinello GP, Galassi S., 2002 ”Chemometric survey of
Italian bottled mineral waters by means of their labeled Physico-
chemical and chemical composition.” *J Food Compos Anal* 15:251–
264;
- Voiculescu M., Georgescu L. P., Dragan S., **Timofti M.**, Caldararu A.,
2011, ”Study of anthropogenic effects on the quality of Lower Prut
River.” *Journal of Env. Protection and Ecology*, vol.12, nr.1, 16-24;
- Wang Y.S., Lou Z.P., Sun C.C., Wu M.L., Han S.H., 2006, ”Multivariate
statistical analysis of water quality and phytoplankton
characteristics in Daya Bay, China, from 1999 to 2002.”
Oceanologia 48, 193–211;
- Wu M.L., Wang Y.S., Sun C.C. Wang H.L., Dong J.D., Han S.H., 2009b.
”Identification of anthropogenic effects and seasonality on water
quality in Daya Bay, South China Sea.” *Journal of Environmental
Management* 90, 3082–3090;
- Wunderlin D.A., Díaz M.D., Amé V., Pesce S., Hued A., Bistoni M.,
2001, ”Pattern recognition techniques for the evaluation of spatial
and temporal variations in water quality. A case study: Suquía river
basin(Córdoba-Argentina).” *Water Res.* 35 (12), 2881–2894;
- Xu Zhifang și Cong – Qiang Liu, 2007, “Chemical weathering in the
upper reaches of Xijiang River draining the Yunnan–Guizhou
Plateau, Southwest China.” *Chemical Geology* 239, no. 1–2: 83-95.
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0009254106005493>;

Evaluarea calității apelor de suprafață cu ajutorul metodelor statistice

- Ying Ouyang, 2005, "Evaluation of river water quality monitoring stations by principal component analysis" *Water Research* 39: 2621-2635;
- Yung Y.K., Wong C.K., Yau K., Qian P.Y., 2001, "Long-term changes in water quality and phytoplankton characteristics in Port Shelter, Hong Kong, from 1988–1998." *Marine Pollution Bulletin* 42, 981–992;
- Zăvoianu I., 2006, *Hidrologie*, Ed. Fundația România Mare de Mâine, ediția V, București, ISBN (10) 973-725-716-2 și (13) 978-973-725-716-1, pag 87, 149 - 153, 205, 211, 212, 215, 216,
- Zhou F., Liu Y., Guo H.C., 2007b, "Application of multivariate statistical methods to water quality assessment of the watercourses in northwestern New Territories, Hong Kong." *Environmental Monitoring and Assessment* 132, 1–13;

