

# Deteriorarea zonelor umede prin poluare cu nutrienți

Tricolici Olga

# Cuprins

Introducere.....	3
I. Zonele umede - zone tampon ale diferitor compuși chimici .....	5
II. Deteriorarea zonelor umede prin poluare cu nutrienți.....	8
Fosforul .....	8
Azotul .....	9
1. Acidifierea .....	10
2. Toxicitatea ionilor amoniu, nitrit și nitrat .....	11
3. Eutrofizarea .....	11
3.1 Deteriorarea zonelor de coastă prin eutrofizare.....	13
3.2 Algele toxice.....	15
Concluzie .....	16
Bibliografie:.....	17

\_Toc261464240

## Introducere

Zonele umede reprezintă tipuri de ecosisteme ecologice caracterizate prin cea mai înaltă biodiversitate, fiind considerate unele dintre cele mai productive ecosisteme de pe Terra, comparate cu pădurile tropicale și recifii de corali, acționând ca un atractor al multor specii datorită condițiilor favorabile întâlnite la nivelul acestora (apa de adâncime mică, cantități mari de nutrienți, productivitate înaltă etc.).

Gleick (1993) a observat că diferite țări utilizează definiții diferite pentru denumirea zonelor umede. Pe parcursul perioadelor istorice au apărut o serie de controverse și probleme în definirea zonelor umede datorită dinamicii acestora și dificultăților întâlnite în delimitarea lor. Dugan, în anul 1990, a determinat existența a peste 50 de definiții. Definiția dată de convenția Ramsar recomandată de IUCN și alte organizații internaționale implicate în conservarea și managerierea zonelor umede este: „zonele umede reprezintă iazuri (eleștee), mlaștini, recifi de corali, turbării, lacuri sau mangrove, cu apă naturală sau artificială, permanentă sau temporară, stătătoare sau curgătoare, dulce, salmastră sau sărăta, inclusiv întinderile de apă marină a căror adâncime la reflux nu depășește 6 m”. O altă definiție este dată de Armata Asociației Inginerilor Statelor Unite precum și de Agenția de Protecție a Mediului (EPA): „zonele umede reprezintă acele suprafețe care sunt înundate sau saturate cu apele de suprafața sau subterane cu o frecvență și durată suficientă care permit exercitarea unui control asupra ariei înundate, și care, sub aceste circumstanțe normale de suport, permit adaptarea tipică a vegetației în condiții de umiditate excesivă din sol. De asemenea, ei descriu și trei componente de bază prin care se identifică o zonă umedă:

- Vegetația. Constituită, în general, din macrofite care sunt adaptate la condițiile regimului hidrologic și ale umidității solului. Speciile hidrofile, datorită adaptărilor morfologice, fiziologice și/ sau reproductivă au capacitatea de a crește, concurează cu alte specii, reproduce și/ sau persista în condițiile anaerobe din sol.
- Solul. Tipul de sol caracteristic fiind solul hidric (histosol, gleisol).
- Sistemul hidrologic. Suprafața este înundată permanent sau periodic cu o cantitate de apă medie situată într-un anumit interval sau solul este saturat la suprafață la un moment dat în timpul sezonului de creștere a vegetației predominante.

S-au realizat foarte multe studii referitoare la zonele umede. Din toate sursele s-au dedus elemente comune, specifice zonelor umede, precum: zonele umede reprezintă suprafețe înundate pe durate de timp caracteristice care să permită menținerea tipurilor de soluri hidrofile și adaptarea biocenozelor din zona respectivă la condiții de umiditate excesivă. Zonele umede pot adăposti atât specii obligat terestre cât și obligat acvatice (Ornes H., 2008).

În ceea ce privește Convenția Ramsar, punerea în practică a obiectivelor s-a realizat începând cu anul 1975, iar măsurile de protecție ale zonelor umede au început prin anul 1960, odată cu importanța acordată acestora ca habitat pentru speciile migratoare. În anul 1985 au fost 38 de semnatori ai Convenției de la nivel global, iar în anul 1991, numărul acestora a crescut la 60 ca în 1993 numărul țărilor membre să fie de 75. În anul 1998 existau 600 de situri listate în Convenție, care acopereau aproximativ 30 mln de hectare.

Zonele umede, însa, reprezintă sisteme ecologice foarte vulnerabile, ceea ce explică direcționarea strategiilor de management sustenabil multidisciplinar, care vor contribui la formularea măsurilor adecvate cu scopul reducerii/ evitării presiunii asupra acestor zone. Necesitatea implementării măsurilor manageriale este dat în special de faptul că, pe parcursul ultimelor decenii, au fost supuse degradării, multe dintre acestea fiind distruse complet. Principalele cauze care au condus la pierderea și degradarea acestora au fost: supraexploatarea, conversia utilizării terenului, deteriorarea prin poluarea, schimbările climatice, introducerea speciilor exotice, aplicarea unor strategii neadecvate. În ciuda măsurilor de conservare propuse, deteriorarea acestor sisteme continuă și în prezent, unul din factorii care determina această degradare fiind promovarea principiilor eronate cu privire la acestea, precum ar fi faptul că au valoare economică/socială mică sau nu au valoare sau au un impact negativ (Turner R. et al., 1998).

Modificarea inputurilor de nutrienți (P, N) în ecosistemele acvatice modifică dramatic structura biocenozelor și în final exercită presiuni negative asupra întregii funcționări a ecosistemelor. Modificarea structurii populațiilor începe de la nivelul microorganismelor, de unde alte organisme sunt înzestrate cu mecanisme care au capacitatea de a sustrage din mediul lor extern elemente minerale necesare sintezei de noi biomase. Toate organismele au abilitați competitive diferite referitoare la captarea nutrienților, astfel, într-un mediu în care diferă compoziția nutrienților, se va diferenția și mărimea populațiilor, tipul lor (Grover P. Et al., 2000).

*Scopul lucrării* reprezintă evaluarea consecințelor poluării zonelor umede cu nutrienți prin identificarea acelor mecanisme sau/ și procese care înduc perturbări la nivelul zonelor respective.

*Obiectivele lucrării:*

1. Identificarea principalelor mecanisme prin care se realizează rolul de tampon al zonelor umede.
2. Evaluarea principalelor forme de impact care conduc la deteriorarea zonelor umede în urma poluării cu nutrienți.
3. Analiza globală a impactului cauzat de poluarea cu nutrienți asupra zonelor de coasta.

## I. Zonele umede - zone tampon ale diferitor compuși chimici

Zonele umede reprezintă filtratori naturali care contribuie la îmbunătățirea calității apei provenită din scurgerile de suprafață, în special din sistemele urbane și terenurile agricole, prin traparea poluanților. Este recunoscut însă faptul că zonele umede, precum și celelalte categorii de ecosisteme ecologice, au o anumită capacitate de suport, implicit au o capacitate finită de asimilare a nutrienților a căror supraretenție conduce la alterarea structurii și funcțiilor zonelor umede.

Zonele umede trapează sediment suspendat, nutrienți, compuși toxici (pesticide, metale grele), bacterii patogene, viruși etc. prin diferite tipuri de procese aerobe și anaerobe: precipitare, adsorbție, absorbție, schimb de ioni, nitrificare, denitrificare etc.

În ceea ce privește nutrienții, aceștia sunt reținuți la nivelul zonelor umede în diferite compartimente: țesuturi vegetale, biomasa microorganismelor, detritus, sediment, apă interstițială etc.. Important de menționat este faptul că zonele umede pot fi atât zone tampon, atunci când capacitatea lor de suport nu este depășită, fiind eliberată o cantitate mai mică de nutrienți decât cea reținută, și pot fi zone sursă, atunci când este depășită capacitatea de suport a acestora, iar cantitățile de nutrienți eliberate sunt mai mari decât cele reținute.

Sunt considerate trei procese fundamentale prin care nutrienții sunt imobilizați sau reciclați la nivelul zonelor umede: absorbția de către plante și microorganisme, sedimentare și denitrificare și volatilizarea prin amoniu și azot molecular, care conduce la eliminarea azotului din ecosistem în atmosferă sub formă de azot molecular ( $N_2$ ). Primele două procese conduc la imobilizarea și reținerea nutrienților la nivelul zonelor umede. Nutrienții preluați de plante sunt temporar imobilizați, după care sunt eliberați fiind transportați în ecosistem sau sedimentați, unde sunt reținuți pentru o perioadă nedefinită de timp. Din sediment pot fi reântroduși în circuit dacă se exercită o anumită presiune (de exemplu prin drenare) (Denovan Dr. et al., 2000).

Concentrația speciilor de azot și fosfor reținuți la nivelul zonelor umede depinde și de tipul de vegetație, de condițiile sezoniere și de capacitatea de suport a acestora. S-a demonstrat însă că, cu cât cantitatea de inputuri de nutrienți crește, cu atât gradul de retenție a acestora la nivelul zonelor umede scade. Concentrația de nutrienți care intră și iese din zonele umede afectează sistemele ecologice respective.

S-au realizat numeroase cercetări în ceea ce privește concentrațiile de azot și fosfor optime care nu induc perturbări la nivelul sistemelor. Astfel, în urma unor studii, s-a ajuns la concluzia că o concentrație de azotat ( $NO_3^-$ ) mai mare de 2 mg/l sau o concentrație a azotului total mai mare de 1,35 mg/l determină inhibarea creșterii plantelor. De asemenea, o concentrație mare de nutrienți în primăvară este foarte dăunătoare dezvoltării macrofitelor. Important de menționat reprezintă faptul că, concentrațiile limită variază foarte mult de la o regiune la alta fiind dependente de o mulțime de factori

de comandă specifici fiecărei regiuni; astfel putem menționa doi factori primordiali: tipul de zonă umedă (de ex. între mlastini, bălți și zone ripariene) și tipul vegetației (cum am menționat anterior).

Vegetația influențează rata sedimentării particulelor cu nutrienți, rata preluării de către vegetație, precum și rata eliberării nutrienților din sezoanele de toamnă și iarnă. Biomasa vegetală și condițiile sezoniere influențează cantitatea de materie organică și cantitățile de carbon din sediment precum și concentrația disponibilă de oxigen din sediment. Materia organică și conținutul de carbon din sediment sunt supuse proceselor de preluare, transformare, mineralizare, denitrificare și altor procese fizico-chimice care au loc în sediment și la interfața dintre sediment și apă.

În urma unui studiu realizat asupra unor zone umede invadate cu *Iris sp.*, *Phragmites sp.*, precum și zone mixte, s-a determinat că, în ceea ce privește speciile chimice de azot, nu se îndentifică o corelație semnificativă a inputurilor și outputurilor cu alternanța sezonieră (cu excepția faptului că reducerea amoniului se observă semnificativ în primăvară și vară), pe când la nivelul speciilor chimice cu fosfor s-a determinat o creștere a cantităților acestora în octombrie și noiembrie și o scădere din mai până în septembrie (s-a observat o reducere mare a cantităților de fosfor total în luna august). De asemenea s-a observat ca ieșirile de nitrați și ortofosfați (raportat la intrări) cresc odată cu reducerea concentrațiilor de nitrați. (Fisher J. et al., 2009).

Richardson în anul 1985, a ajuns la concluzia că solul mineral are o capacitate de retenție a speciilor de fosfor mai mare decât cel organic.

Reducerea amoniului și creșterea nitrului în zonele umede conduce la faptul că denitrificarea nu se realizează complet. O oxidare completă cere oxidarea amoniului în nitrați, iar apoi reducerea nitraților în azot molecular. Aceasta arată că prima etapă se realizează mai rapid ca cea de-a doua. Existența condițiilor anaerobe sau disponibilitatea carbonului organic (care determină un electron donor) reprezintă factorul limitativ pentru reducerea nitrului. Dacă apa și interfața apă-sediment este oxigenată atunci procesul denitrificării complete va fi limitat.

Una dintre metodele manageriale utilizate cu scopul facilitării proceselor implicate în reciclarea nutrienților reprezintă reciclarea biomasei vegetale, însă odată cu acest proces are loc și reciclarea carbonului organic, necesar pentru a facilita o denitrificare completă. Astfel, s-a propus să se reducă rata influxului de apă în zonele umede pentru a favoriza condițiile anaerobe și a crește timpul de retenție hidraulică. Aceste condiții determină reducerea nitraților și creșterea contactului dintre bacteriile denitrificatoare, electronii donori și substratul nitrat. Acest aspect poate fi pus în legătură cu reciclarea sezonieră a vegetației care va conduce la creșterea ratei de reciclare a fosforului. Este important să ținem cont de alternanța condițiilor aerobe și anaerobe deoarece, acolo unde predomină condițiile anaerobe, diversitatea microorganismelor și eficiența denitrificării poate fi redusă. De asemenea, în acest caz, trebuie să ținem cont și de rata inundațiilor precum și de adâncime.

Reducerea timpului de rezidență a nutrienților (< 3 h) a fost direct corelat cu scăderea reciclării nutrienților în multe studii, datorită reducerii timpului de contact dintre suprafața apei și sediment, bacterii sau plante. Creșterea concentrației de fosfat care parasește zonele umede arată o acumulare mare de fosfor în mai puțin de 3 ore. Reducerea concentrației de nutrienți exportat sub un timp de rezidență mai mare de 3 ore permite preluarea mai mare a acestora de către plante, legarea cu alți nutrienți și sediment, sedimentarea fosfatului. Exportul fosforului solubil se poate realiza prin dragare (LPELC, 2009).

Denitrificarea, cauzată de bacteriile anaerobe, reprezintă unul dintre mecanismele principale care conduc la reciclarea nutrienților de la nivelul zonelor umede. Rata acestor mecanisme variază în funcție de mai mulți factori: temperatura, pH, disponibilitatea carbonului organic, suprafața disponibilă etc.. Exista multe studii cu privire la procesul denitrificării.

Cu scopul protecției și reabilitării zonelor umede sau construirii de noi zone s-au realizat o serie de studii. Unele dintre acestea au presupus o serie de programe care s-au bazat pe denitrificare bacteriană prin reducerea nitratului la oxid nitros și gaz. Aceste programe au constatat în: proiectarea de modele care vizează retenția azotului; stabilirea prognozei cu privire la metanul eliberat anual; aplicarea acestor două tipuri de modele pentru comparare. Datele obținute au fost utilizate pentru: evaluarea variației anuale de azot reținut și metan eliminat; stabilirea anuală a ratei cu care au loc procesele respective; investigarea relației dintre azotul reținut și metanul eliminat. Acești parametri sunt foarte dependenți de temperatură, deoarece s-a observat că, creșterea temperaturii determină creșterea ratei de eliminare a metanului de până la 2-3 ori, pe când rata de retenție a azotului doar de 1.1 ori. Nu s-a găsit o relație dintre emisia metanului și a azotului., deoarece parametrii care facilitează emisia metanului nu facilitează și retenția azotului. Plantele submerse sau de la suprafață contribuie foarte mult la modificarea metanului eliminat prin faptul că ele elimină oxigen și creează un strat termic menținând o temperatură constantă. De asemenea aplicarea drenajului conduce la scăderea concentrației de metan eliberat. S-a ajuns la concluzia că respectivele modele sunt favorabile creării zonelor umede în condiții climatice nordice, programul trebuind ajustat permanent în funcție de condițiile locale ( Thiere G. et al., 2009).

Capacitatea denitrificării depinde și de tipul de vegetație pe care îl ocupă un anumit sit. Cu cât capacitatea de denitrificare este mai mare cu atât înseamnă că anumite specii submerse furnizează materie organică de înaltă calitate care oferă suport bacteriilor heterotrofe sau că vegetația oferă mai mult spațiu bacteriilor favorizând instalarea multor populații. S-a demonstrat că reciclarea nutrienților se realizează cu rată mai mare acolo unde sunt plante, însă acestea pot inhiba procesul denitrificării prin oxigenul eliberat. Efectul depinde de specie, rata de creștere și biomasa totală a plantei. Plantele aprovizionează cu carbon bacteriile care realizează denitrificarea ca sursă de energie și carbon. Rata reciclării este mai mare acolo unde diversitatea speciilor vegetale este mai mare (Bastviken K. et al., 2005).

Cum contribuie continutul de nutrienți asupra activității enzimelor extracelulare implicate în descompunerea macrofitelor?

În majoritatea zonelor umede, disponibilitatea surselor de nutrienți este dependentă de descompunerea materiei organice de către microorganisme, unde un rol important îl dețin enzimele extracelulare. Ele catalizează procesul de degradare a macromoleculor în subunități asimilabile, ceea ce permite obținerea de către bacteriile heterotrofe a substratului corespunzător. Achiziția de nutrienți eliberați prin hidroliză extracelulară depinde de calitatea detritusului descompus. Studiul enzimelor extracelulare implicate în descompunerea detritusului ne poate furniza informații bogate cu privire la circuitul nutrienților în ecosistem. Odată cu creșterea cantității de nutrienți, crește productivitatea primară și implicit activitatea microorganismelor și rata descompunerii. De asemenea conduce la modificarea compoziției comunităților vegetale și a microorganismelor, care afectează descompunerea și dinamica nutrienților, implicat asupra biodiversității ecosistemelor (Rejmankova E. et al., 2007).

După cum putem observa la prima vedere, circuitul nutrienților este simplu, însă în realitate, circuitele biogeochimice ale nutrienților sunt foarte complexe, fiind realizate printr-o gamă largă de procese biologice, chimice și fizice interconectate între ele; fiecare proces la rândul său influențând alt proces al altei specii chimice.

Activitățile umane determină degradarea zonelor umede prin modificarea calitativă și cantitativă a apei, a bilanțului hidrologic, creșterea intrărilor de poluanți și modifică mărimea speciilor ca urmare a perturbărilor provocate și a introducerii speciilor exotice (UCMP, 2004).

## II. Deteriorarea zonelor umede prin poluare cu nutrienți

Zonele umede au capacitate diferită de retenție a nutrienților, aceasta fiind determinate de interacțiunea mai multor factori precum: textura solului, gradul de dezagregarea a solului, rata de acumulare a materiei organice, modalitățile de utilizare a zonelor respective în trecut etc.. Există însă o mulțime de lacune științifice privitor la modul în care se diferențiază capacitatea de retenție a nutrienților de la o zonă umedă la alta, precum și la faptul cum se produc aceste schimbări de-a lungul timpului (Vitousek P. Et al., 1997).

Asupra acestei capacități de retenție influențează în permanență omul, astfel, populația umană prin activitățile antropice din ce în ce mai întense conduce la deteriorarea zonelor umede. Printre principalele forme de impact cauzate de aceste activități putem menționa: eutrofizarea, acidifierea solului și pierderea din sol a unor nutrienți importanți; alterarea capacității de adaptare a plantelor la cantități mici de nutrienți; creșterea concentrației gazelor cu efect de seră în special datorită acumularii oxizilor de azot din atmosferă. Modelele computerizate prognozează faptul că modificările climatice globale vor determina redistribuirea diversității biologice, modificări în potențialul adaptativ al speciilor etc., unul din efecte va fi produs și asupra zonelor umede din zonele de coastă (Henninger N., 2000).

Speciile chimice de azot și fosfor pot pătrunde la nivelul zonelor umede atât prin surse punctiforme, precum evacuările de la fabrici a produșilor secundari și din uzinele de tratare a apelor reziduale, cât și difuze (terenurile agricole și pajiștile suburbane) care derivă din activitățile antropice. Sursele difuze, în general, au o relevanță mult mai mare decât cele punctiforme, ocupând o scară spațială mai mare și fiind mult mai greu de controlat.

Scurgerile de pe terenurile necultivate sau curate sunt considerate încărcări pe cale naturală și pot fi diminuate, de asemenea determină un statut trofic natural al sistemului ecologic afectat și poate fi o sursă suficientă de cauzare a eutrofizării (Sharpley A. Et al., 2006).

### *Fosforul*

Surse difuze de fosfor:

- a) Terestre : 1) scurgeri de pe suprafețe curate, eroziunea solului; dejecții animaliere; reziduurile plantelor;
- 2) scurgeri de pe suprafețele cultivate: eroziunea solului; dejecții animaliere; pierderi de îngrășăminte; reziduurile plantelor; nămolurile rezultate din tratarea apelor menajere.
- 3) scurgeri de la nivelul ecosistemelor urbane: eroziunea solului; deșeuri menajere; fose septice;



- 4) atmosferă: depuneri umede; depuneri uscate;
- b) acvatică : 1) sedimentele: sedimentele propriu-zise; sedimentele resuspendate;
- 2) biologice: comunități vegetale și animale.

Fosforul pierdut prin procesul de scurgere a apei din ecosistemele agricole (Fig. 1) ajunge în sistemele acvatice pe de-o parte sub forma sedimentată și pe de altă parte sub formă de fosfor dizolvat. Cel sedimentat include fosfor asociat cu particulele solului și materie organică erodată, rezultat din scurgerile de suprafață și constituie de la 60 până la 90 la suta din fosforul ce pătrunde în ecosistemele acvatice. Scurgerile de pe suprafețele cu vegetație ierboasă sau forestieră sau de pe soluri necultivate transportă o mică cantitate de sediment și, în general, este dominant fosforul dizolvat. Controlul eroziunii reprezintă primul mecanism prin care se controlează cantitățile de fosfor transportat din agrosisteme. Forma de fosfor dizolvată provine din eliberarea lui din sediment și materia organică a plantelor. Cea mai mare parte din fosforul dizolvat este disponibilă pentru captare biologică, în schimb fosforul sedimentat nu este disponibil, dar reprezintă o sursă de lungă durată pentru alge. În solurile acide, nisipoase sau turbatoase capacitatea de fixare a fosforului este mică astfel el percolează și poate ajunge până la nivelul apelor subterane (Sharpley A., 2006)



Figura 1. Pierderea nutrienților prin scurgerile de suprafață de la nivelul agrosistemelor

### *Azotul*

Ionul amoniu, nitritul și nitratul reprezintă formele reactive cele mai comune ale azotului care se întâlnesc în ecosistemele acvatice. Prezența acestor ioni în stare naturală este datorată următoarelor procese: depunerilor atmosferice, scurgerilor de suprafață și subterane cât și dizolvării depozitelor geologice bogate în compuși azotați, fixarea azotului molecular de către procariote (cianobacterii), degradarea materiei organice etc.

Impactul antropic a modificat substanțial circuitul global al azotului prin creșterea disponibilității și mobilității lui. În consecință, prin adăugarea la sursele naturale, azotul anorganic poate intra în ecosistemele acvatice atât prin surse punctiforme cât și difuze care derivă din activitățile antropice (Tabel 1). Inputurile antropice de particule de azot și azot organic în mediu pot duce, de asemenea, la poluarea cu azot anorganic.

Există trei probleme majore care sunt asociate cu poluarea sistemelor acvatice cu azot anorganic:

1. Determină creșterea concentrației de ioni de hidrogen în ecosistemele de apă dulce în care nu există o capacitate de neutralizare acidă, rezultând acidifierea sistemelor ecologice.
2. Poate micșora abilitatea consumatorilor de a supraviețui, crește și reproduce ca rezultat al intoxificării directe cu amoniu, nitriți și nitrați. În adăugare, poluarea cu azot anorganic a apelor de suprafață și subterane poate induce efecte negative asupra sănătății populației.
3. Poate stimula sau inhiba dezvoltarea, întreținerea sau proliferarea producătorilor primari determinând așa numitul proces de eutrofizare. În unele cazuri contribuie la apariția algelor toxice.

Tabel 1. Surse antropice majore de azot anorganic în ecosistemele acvatice.

Surse punctiforme	Deversarea apelor uzate de la fermele zootehnice și acvicole Canalizări urbane și industriale Scurgeri și infiltrări de la nivelul site-urilor de eliminare a deșeurilor.
Surse difuze	Cultivarea speciilor fixatoare de azot atmosferic, în consecință cu mobilizarea ulterioară a acestuia în litosferă, hidrosferă și atmosferă. Utilizarea dejecțiilor animale și a îngrășămintelor cu azot anorganic, ulterior producerea scurgerilor de suprafață din agrosisteme. Scurgerile de apă de pe suprafețe forestiere sau ierboase incendiate. Emisia în atmosferă a compușilor azotați reduși sau oxidați rezultând depuneri atmosferice pe stratul superficial al ecosistemelor acvatice.

### 1. Acidifierea

Reducerea emisiilor de oxid de sulf ( $\text{SO}_2$ ) între anii 80- 90 a determinat reducerea concentrațiilor de acid sulfuric din atmosferă pe largi suprafețe (America de Nord și Europa), pe când emisiile de oxizi de azot ( $\text{NO}_x$ ) au rămas necontrolate. În consecință, acidul azotic joacă un rol important în acidifierea ecosistemelor acvatice fără capacitate de neutralizare acidă (cu pH moderat sau puțin alcalin). Descreșterea valorii pH-ului în apă implică creșterea concentrației de aluminiu (și a altor metale aflate în urme) datorându-se creșterii mobilității metalului sau/ și a descreșterii sedimentării metalice. O parte din aluminiul dizolvat se poate stabili în sedimentele și rezervoarele sistemelor lentic acidificate atmosferic blocând disponibilitatea ortofosfatului și implicit modificând circuitul azotului în cadrul acelor ecosisteme.

Acidifierile antropice pot cauza numeroase efecte adverse producătorilor primari și secundari. În adăugare, în particular- activitățile microorganismelor implicate în circuitul nutrienților precum și în funcțiile ecosistemului- în general, pot fi inhibate sau alterate datorită descreșterii pH-ului.

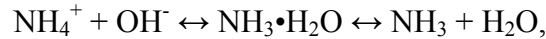
Efecte adverse:

1. Reducerea fotosintezei nete și a productivității la nivelul planctonului și algelor.
2. Creșterea bioacumulării și a toxicității aluminiului în special și a altor metale în urme, în general, în biocenoză.
3. Dereglări în schimburile ionice de la nivel membranal.

4. Dereglarea metabolismului și a respirației animalelor acvatice.
5. Extincția speciilor sensibile implicând reducerea biodiversității.

## *2. Toxicitatea ionilor amoniu, nitrit și nitrat*

Ionul amoniu ( $\text{NH}_4^+$ ) și amoniacul ( $\text{NH}_3$ ) sunt corelați printr-un echilibru chimic:

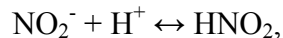


concentrația relativă de amoniu și amoniac fiind dependentă de pH-ul și temperatura apei. Amoniacul este foarte toxic pentru animalele acvatice, în special pentru pești, pe când ionul amoniu nu este toxic sau prezintă o toxicitate foarte redusă. Acțiunea toxică asupra animalelor acvatice poate fi datorată următoarelor cauze:

- Deteriorarea epiteliului cauzând asfîxiere;
- Stimularea glicolizei și supresia Ciclului Krebs cauzând acidoza și reducerea capacității de transport a oxigenului prin sânge.
- Decuplarea fosforilazei oxidative inhibînd producerea moleculelor ATP și epuizarea acestora
- Întreruperea vaselor de sânge și absența activității de osmoreglare în plămâni și rinichi;
- Represia sistemului imunitar avînd drept consecință creșterea sensibilității la bacterii și paraziți.

În acest caz a fost propus un criteriu standart al calității apei (ajustat pentru fiecare regiune) de 0.01-0.02 mg  $\text{NH}_3\text{-N/l}$  pentru protecția speciilor acvatice sensibile.

Nitritul și acidul nitros sunt corelați în următorul echilibru chimic:



concentrația relativă fiind determinată de pH-ul apei. Deoarece în ecosistemele acvatice concentrația nitritului este în general mai mare decât acidul nitros, nitriții sunt considerați responsabili pentru toxicitate. Efectul toxic al nitritului este cauzat de înlocuirea oxigenului de la nivelul hemoglobinei rezultînd hipoxia și în final, moartea organismului. În pești, intrarea nitratului în sânge este asociat cu oxidarea fierului de la +2 la +3, hemoglobina fiind transformată în methemoglobină care este incapabilă să cedeze oxigen țesuturilor datorită disocierii constante a acesteia. Criteriile de calitate a apei în intervalul 0.08-0.35 mg,  $\text{NO}_2^- \text{-N / l}$  au fost propuse pentru a proteja animalele acvatice sensibile, cel puțin în expuneri de scurtă durată.

Nitratul nu formează specii neionizante în mediu, astfel toxicitatea nitratului în ecosistemele acvatice este datorată ionilor nitrat. Efectul ionilor nitrat asupra animalelor acvatice, în particular asupra peștilor, se caracterizează prin conversia unor pigmenti transportatori de oxigen (hemoglobina, hemocianina) în pigmenti incapabili de a transporta oxigenul. Datorită permeabilității scăzute a branhiilor pentru ionul nitrat, nitrații sunt preluați de către animalele acvatice în concentrații mai mici decât nitriții, ceea ce contribuie la reducerea acțiunii toxice a nitratului. A fost propus un nivel maxim de 2 mg  $\text{NO}_3^- \text{-N / l}$  pentru a proteja animalele acvatice sensibile (Camargo J., 2007)

## *3. Eutrofizarea*

În sens public, procesul de eutrofizare este înțeles ca degradarea calității apei și se caracterizează prin creșterea productivității comunităților vegetale acvatice datorită adăugării de nutrienți (Ney J., 1996).

În ecosistemele acvatice fosforul reprezintă nutrientul limitativ. Atunci când patrunde la nivelul zonelor umede în concentrații excesive determină creșterea producției de biomasă și înflorirea algelor care pot deveni un factor negativ determinând imobilizarea altor nutrienți și limitarea cantității de lumina care pătrunde în ecosistem. La sfârșitul etapei de creștere a macrofitelor și algelor are loc acumularea unei mari cantități de nutrienți în surplus ceea ce provoacă dereglări asupra circuitelor naturale ale nutrienților, imobilizarea oxigenului în timpul degradării materiei organice și creșterea ratei mortalității în cadrul unor specii. Important de menționat că, concentrațiile ridicate de nutrienți nu conduc doar la dezvoltarea explozivă a algelor și macrofitelor, dar și a fitoplanctonului și epifitelor (Breitburg D. L. et al., 2009). Toate aceste consecințe marchează dezorganizarea modulelor trofodinamice și pierderea calității estetice prin acumularea materiei organice putrezite la suprafața și a mirosurilor urâte. Aprovizionarea macrofitelor cu fosfor este la fel de importantă precum aprovizionarea cu sodiu și potasiu, însă, spre deosebire de acestea, fosforul este adsorbit pe particulele de sol, deci riscul scurgerii prin profilul de sol este limitat. Cel mai mare risc de pierdere a fosforului se realizează în ecosistemele terestre prin procesul de scurgere al apei către antrenarea particulele solului și chiar deșeurile animaliere. Cercetările au demonstrat că pierderea celor mai mari cantități de P se realizează la nivelul solurilor care contin o concentrație mare de azot și nu la nivelul celor cu un conținut scăzut. O parte din fosforul preluat prin scurgere se dizolvă. Odată pătruns în sistemele acvatice, fosforul nedizolvat se depozitează în sediment, iar fosforul dizolvat devine disponibil pentru realizarea proceselor de asimilare de către plante și alge. Deși fosforul este adsorbit puternic pe suprafața particulelor de sol, atunci când concentrația sa depășește maximum de capacitate de adsorbție. (LPELC, 2009)

Concentrații ridicate de ioni amoniu, nitriți sau nitrați derivați din activitățile antropice induc la stimularea dezvoltării, întreținerii și proliferării producătorilor primari (fitoplancton, algele bentonice, macrofite) contribuind la apariția fenomenului de eutrofizare a ecosistemelor acvatice, cauzând importante afecțiuni ecologice la nivelul biocenozelor, după cum am menționat anterior, începând cu creșterea ratei de producere a biomasei urmând în consecință cu, consumarea unor cantități mari de oxigen dizolvat în apă necesar microorganismelor pentru descompunerea materiei organice. Ca urmare a reducerii cantității de oxigen, are loc extincția speciilor de pești și a nevertebratelor, reprezentând, în general, cel mai dramatic fenomen din apele eutrofizate sau hipereutrofizate, culminând cu reducerea semnificativă a habitatelor necesare alimentării, creșterii și reproducerii. Declinul concentrației de oxigen poate determina și apariția concentrațiilor de compuși reduși, ca de exemplu  $H_2S$ , care acționează asupra consumatorilor.

Efecte ecologice:

1. Creșterea biomasei și a productivității producătorilor primari (fitoplancton, macrofite, alge bentonice, macroalge marine)
2. Modificări în compoziția populațiilor de fitoplancton, perifite, macroalge și macrofite.
3. Creșterea biomasei și schimbări în compoziția populațiilor de zooplancton, cu favorizarea, în general, a nevertebratelor în detrimentul altor grupe trofice.
4. Schimbări produse în biomasa, productivitatea, compoziția populațiilor de nevertebrate bentonice și pești, în general culminând cu moartea speciilor sensibile.
5. Scăderea diversității speciilor de fitoplancton, perifite, macroalge și macrofite.

6. Scăderea diversității speciilor de zooplancton, nevertebrate bentonice și pești.
7. Modificări la nivelul modulelor trofo- dinamice.
8. Înflorirea fitoplanctonului condiționează apariția de noi specii care pot fi toxice sau necomestibile;
9. Scăderea transparenței apei;
10. Schimbări privind mirosul, gustul precum și probleme de tratare a apei;
11. Scăderea concentrației de oxigen;
12. Pierderea valorii estetice a ecosistemului (Camargo J., 2007).

Dacă încercăm să grupăm potențialul impact al procesului de eutrofizare pe niveluri ierarhice, atunci putem începe chiar de la nivelul local, cel mai afectat. Efectele la acest nivel sunt în primul rând atribuite costurilor rezultate pentru refacerea serviciilor recreative și asigurarea calității aerului și apei pentru populația umană locală. Evident, cu cât sistemul acvatic afectat este mai mare, cu atât costurile vor fi mai ridicate. Dacă sistemul afectat este utilizat ca sistem furnizor de resurse piscicole, atunci mărimea costurilor vor crește și mai mult, fiind afectată infrastructura locală, aparținând somajului, declin economic la nivel local.

Dacă urcăm la nivel regional, vom putea surprinde costuri economice destul de ridicate, în special dacă sunt afectate mai multe rețele de sisteme acvatice. Probleme generate la nivel global sunt rezultatul cumulativ al celor aparute la nivel local și regional; astfel, la nivel global putem avea și problema pierderii biodiversității acvatice, în special a speciilor de pești (Breitburg D., 2002).

### *3.1 Deteriorarea zonelor de coastă prin eutrofizare*

Creșterea numărului de cazuri de poluare a zonelor de coastă cu nitrați și fosfați a crescut în ultimul deceniu în special datorită îngrășămintelor din agricultură și apelor uzate din industrie și apă menajeră. Din 415 zone de coastă din lume, în anul 2008, unde au fost identificate diferite forme de eutrofizare, 169 au fost identificate ca zone hipoxice, 233 sunt îngrijorătoare și numai 13 sunt considerate sisteme în reconstituire. În urma unei anchete a SUA și Europei, 78 % din zonele de coastă ale SUA și 65 dintre cele aflate spre Oceanul Atlantic au prezentat simptome de eutrofizare; aceasta estimare fiind datorată în special dublării cantității de azot (aproximativ 40 mln tone de azot dizolvat și particulat sunt transportați de către fluvii și râuri în estuare și zonele de coastă (Matthews E., 1999)) și triplării de fosfor la nivel global (Selman M. et al., 2008). De menționat faptul că înainte de a ajunge în sistemele de coastă, azotul trece prin ecosistemele terestre și acvatice continentale unde determină insuficiență în calitatea ecosistemelor acvatice, ploaie acide, formarea gazelor cu efect de seră, perturbări la nivelul rețelei trofice, pierderea biodiversității.

În anul 2009 numărul zonelor afectate a crescut la peste 500 (în anul 1960 fiind doar 10 zone afectate); factorii indirecți care au acționat asupra eutrofizării fiind: creșterea demografică, expansiunea și practicarea agriculturii intensive, creșterea economică (Selman M. et al., 2009).

Hipoxia este considerată una dintre cele mai severe forme ale eutrofizării determinând scăderea concentrației de oxigen cu mai puțin de 2 părți dintr-un milion necesar supraviețuirii ecosistemelor acvatice. Date din anii 1990 au arătat că cele mai frecvente cazuri de hipoxie au fost depistate în zonele

de crescătorie intensivă a resurselor piscicole și din apropierea marilor centre industriale din zonele de coastă din Europa, SUA și Japonia. S-a estimat că în secolul 20 s-a pierdut jumătate din zonele umede prin conversia acestora în zone agricole și urbane. Un reviu din anul 2000 al Convenției Ramsar ajunge la concluzia ca datele disponibile sunt incomplete cu privire la numărul de zone afectate la nivel global (LPELC, 2009).

Efecte ecologice (Figura 2):

1. Pierderea vegetației subacvatice dat excesului de micro și macro alge care reduc penetrarea lumînii.
2. Modificări în compoziția speciilor și în biomasa la nivel bentonic. Favorizând meduzele.
3. Deteriorarea recifului de corali. Creșterea coralilor este înhibată datorită competiției de suprafață dintre alge și larvele coralilor.
4. Schimbări în compoziția algelor cu favorizarea algelor toxice
5. Formarea zonelor hipoxice ((cele mai hipoxice zone sunt Golful Mexic și Marea Neagra (5000 km<sup>2</sup> în 2000 și 22 000 km<sup>2</sup> în 2002)).
6. Afectarea serviciilor turistice, recreaționale, pescuitul, pescuitul sportiv, comerciale.
7. Reducerea locală sau regională a biodiversității (Selman M. et al., 2008)



Figura 2. Efecte ecologice ale eutrofizării zonelor de coastă

Problema eutrofizării zonelor de coastă prin agricultură a pus problema creării unui zone umede “agricole” (în cadrul programului NFW- Nitrogen Farm in Wetlands), care vor conduce la captarea nutrienților, în special a azotului și va facilita procesul denitrificării. Însă transformarea solului agricol în zone umede ridică câteva probleme, cum ar fi emisiile de metan. Astfel este necesar de evaluat care sunt avantajele și care sunt dezavantajele. S-a determinat că cu cât vegetația are abundența mai mică la nivelul zonelor umede cu atât metanul emis este mai redus. O zonă umedă de 12 000 ha contribuie cu 0.04 % metan emis (Thiere G. et al., 2009).

Sursele primare de poluare a zonelor de coasta cu nutrienți prin diferite componente ale ecosferei sunt date în tabelul 2.

Tabel 2. Sursele primare de poluare a zonelor de coasta

Sursele primare	aer	Ape de suprafață	Ape subterane
Înstațiile de epurare a apelor reziduale		✓	

Industrie	✓	✓	
Sisteme septice		✓	✓
Scurgeri din zonele urbane		✓	
Îngrasăminte	✓	✓	✓
Depozitarea deșeurilor	✓	✓	✓
Acvacultura		✓	
Arderea combustibililor fosili	✓		

De asemenea scăderea biodiversității ca urmare a poluării de nutrienți se datorează și dezvoltării algelor toxice, care imprimă rezultate și la nivelul sănătății populației umane.

### 3.2 Algele toxice

Algele pot cauza toxicitate animalelor terestre/ acvatice datorită sintezei de toxine (metaboliți nocivi). Toxinele pot rămâne în interiorul celulelor algale (toxine intracelulare) sau pot fi dispersate în mediu (toxine extracelulare) în timpul creșterii algelor sau lizei celulare. În consecință, animalele pot fi direct expuse intoxicației prin absorbția toxinelor din apă, consum de apă sau ingestie de celule algale. Animalele terestre sau acvatice pot fi de asemenea expuse indirect riscului de intoxicare prin consumul altor animale care contin toxinele respective, datorită capacității metaboliților nocivi de a se bioacumula, biotransfera și bioamplifica. Există multe grupe taxonomice care determină apariția algelor toxice, dintre acestea cele mai des întâlnite sunt Cyanobacteriile, Diatomeele și Dinoflagelate, care induc prezenta algelor toxice în urma poluării cu azot.

Speciile cele mai implicate din cianobacterii care contribuie la toxicitatea ecosistemelor acvatice este Anabaena, Aphanizomenon, Microcystis, Nodularia și Planktothrix. Populațiile salbatice de Microcystis sunt aproape întotdeauna toxice, pe când celelalte specii pot conține atât tulpini toxice cât și ne-toxice. Studiile de laborator au demonstrat faptul că, caracterul toxic sau ne-toxic al tulpinilor depinde de condițiile climatice (și nu prezintă gene pentru dominantă caracterului toxic) și de condițiile de mediu care imprimă expresia genelor.

Consumul de înfloriri de cianobacterii și a neuro- și hepatotoxinelor rezultate în urma dispariției efectivului de cianobacterii pot ucide animalele și devin un pericol al sănătății publice (Lawton L. et al., 1991).

Datorită problemelor create în tratamentul apei de consum, unele state au realizat o schimbare radicală în ceea ce privește managementul nutrienților deoarece au găsit mult mai efectiv să identifice și să remedieze sursa de fosfor decât să construiască o modalitate de tratare a apei afectate. De atunci, varietatea programelor se adresează controlului de nutrienți emiși din surse punctiforme sau difuze. Obiectivul principal viza calitatea apei, astfel interesul a fost axat pe fosfor. În estul Statelor Unite s-au descoperit focare de *Pfiesteria piscicida*, ale căror prezenta a fost presupusă de surplusul de nutrienți din zonă. Deși nu exista date concrete care să argumenteze această afirmație, totuși s-a încercat să se explice acest fenomen presupunându-se următoarele cauze: excesul de nutrienți a determinat formarea unui mediu prielnic dezvoltării microorganismelor și materiei organice pe care *Pfiesteria* le utilizează



ca supliment alimentar, ceea ce explică și dezvoltarea în mărime a acestei dinoflagelate. Prevenirea și tratamentul corespunzător al apelor afectate a redus riscul intoxicației (Sharpley A., 2006).

Se cunosc mai mult de 60 de tipuri de biotoxine algale, iar numărul de accidente anuale de cazuri de afectare a sănătății, a resurselor de pește, speciilor de păsări a crescut de la 200 în anul 1970 la 700 în anul 1990 (Henninger N., 2000).

## Concluzie

Zonele umede reprezintă tipuri de sisteme ecologice ce se caracterizează printr-o mare diversitate biologică și ecologică și care furnizează o gamă largă de servicii și resurse atât populației umane cât și diferitelor tipuri de specii pe care le utilizează în diferite scopuri, fie doar într-o anumită perioadă a ciclului lor de viață, fie pe toată durata existenței acestora. Din păcate însă omul nu a putut înțelege pe deplin rolul important al acestor ecosisteme, pe care le-a supus unei presiuni majore ce a condus la dispariția și distrugerea a aproximativ jumătate din totalul tipurilor de zone umede de la nivel global, zonele umede din zonele de coastă fiind supuse celei mai mari presiuni.

Promovarea dezvoltării economice a condus la desfășurarea diferitelor activități care vizau în special satisfacerea necesităților populației umane, fără a ține cont însă de presiunea produsă asupra zonelor umede. Astfel, pentru obținerea unui profit cât mai mare în agricultura, omul a început să utilizeze pesticidele și îngrășămintele; dezvoltarea explozivă a activităților industriale a presupus utilizarea diferitelor tipuri de substanțe chimice de sinteză, care conțin specii chimice de azot și fosfor, deșeurile obținute fiind deversate în mediu, fără a se ține cont de efectul acestora. În concluzie, omul utilizează resursele și serviciile din cadrul Capitalului Natural, le convertește pentru a obține produsul necesar, după care, „deșeurile” rezultate sunt eliminate din nou la nivelul componentelor Capitalului Natural determinând deteriorarea acestora din urmă. Unul dintre aceste forme de impact este datorat surplusului de nutrienți care provine din diferite ramuri economice.

Am observat pe parcursul lucrării că impactul nutrienților asupra zonelor umede poate avea mai multe forme, descrise anterior: toxicitate, acidifiere, eutrofizare etc. Acest impact se produce în momentul în care capacitatea de tamponare a nutrienților de către zonele umede este depășită, fenomen care reprezintă rezultatul efectelor cumulate în timp și la distanță a diferitelor activități socio-economice, fie că acestea se desfășoară chiar la nivelul zonei umede afectate (de exemplu în cazul



zonelor de coastă transformate în sisteme piscicole, unde îngrășămintele utilizate conduc la deteriorarea ecosistemelor) sau au loc la distanțe mari de zona afectată (acest impact se produce prin depuneri atmosferice, emisii de apă uzată tratată necorespunzător sau prin mijloace tehnice vechi, scurgeri de suprafață, percolarea diferitor specii chimice în apele subterane, de unde patrund în apele de suprafață etc.).

Lucrarea a avut la bază descrierea modului în care diferite forme de impact acționează asupra zonelor umede, efectele negative rezultate și reprezintă un îndrumător al acțiunilor de management propuse, care trebuie să ia în calcul efectele produse de diferite activități socio- economice, precum și luarea în considerare a efectelor cumulate și la distanță al acestor activități. Prin implementarea măsurilor care vor lua în considerare cauzele și efectele, vom putea asigura succesul acestora pe termen lung, cât și evitarea/ reducerea impactului cauzat de presiunea umană asupra sistemelor ecologice.

## **Bibliografie:**

1. Bastviken K., Eriksson K., Premrov A., Tonderski K., 2005, Potential denitrification in wetland sediments with different plant species detritus, *Ecological Engineering* 25, 183–190
2. Breitburg Denise, 2002, Effects of hypoxia and the balance between enrichment on coastal fishes and fisheries, The Academy of Natural Sciences, Estuarine Research Center, *Estuaries* 25, 767-781
3. Breitburg D. L., Craig J. K., Fulford R. S., Rose K. A., Boynton W. R., Brady D. C., Ciotti B. J., Diaz D. J., Friedland K. D., Hagy J. D., Hart D. R., Hines A. H., Houde E. D., Kolesar S. E., Nixon S. W., 2009, Nutrient enrichment and fisheries exploitation: interactive effects on estuarine living resources and their management, *Eutrophication in coastal ecosystems, Hydrobiologia* 629, 31–47
4. Camargo A. J., Alonso A., 2007, Inorganic nitrogen pollution in aquatic ecosystems: causes and consequences, *The Encyclopedia of Earth, Environmental chemistry, Ecology, Marine ecology* 12
5. Denovan Dr., Wotze C., 2000, Wetlands and water quality entrancement, School of Applied Environmental Sciences, University of Natal
6. Dugan P. J. Dugan P., 1990, Wetland Conservation: A review of Current Issues and required Action, IUCN, International Union for Conservation of Nature and Natural Resources
7. Fisher J., Stratforda C. J., Bucktonb S., 2009, Variation in nutrient removal in three wetland blocks in relation to vegetaion composition, inflow nutrient concentration and hydraulic loading, *Ecological Engineering* 35, 1387–1394
8. Gleick P. H., 1993, Water in crisis. A guide to the World Forest Water Resources, Oxford University Press

9. Grover James P., Chrzanowski Thomas H., 2000, Microbial indicators of biological integrity and nutrient stress for aquatic ecosystems, Environment Protection Agency Project 14
10. Henninger N., 2000, A Guide of World Resources 2000–2001: People and Ecosystems: The Fraying Web of Life, Linking people and ecosystems, 3-41
11. Lawton L.A., Codd.G. A., 1991, Cyanobacterial (blue-green algae) toxins and their significance in UK and European waters, Journal Institute of Water Environmental Management 5, 460-465
12. Livestock and Poultry Environmental Learning Center (LPELC), 2009, Environmental Impacts and Benefits of Manure: Phosphorous and Surface Water Protection, Animal Manure Management 5
13. Matthews E., Hammond A , 1999, Critical Consumption Trends and Implications Degrading Earth's Ecosystems, World Resources Institute
14. Ney J. John, 1996, Oligotrophication and its discontents: effects of reduced nutrient loading on reservoir fisheries, American fisheries society symposium 16, 285- 295
15. Norbert Henninger, 2000, A Guide of World Resources 2000–2001: People and Ecosystems: The Fraying Web of Life, Taking stock of ecosystems, 42-145
16. Rejmankova E., Sirova D., 2007, Wetland macrophyte decomposition under different nutrient conditions: Relationships between decomposition rate, enzyme activities and microbial biomass, Soil Biology and Biochemistry 39, 526–538
17. Richardson C. J., 1985, Mechanism controlling phosphorus retention capacity in freshwater, Wetlands Science 228, 1424- 1427
18. Selman M., Greenhalgh S., Diaz R., Sugg Z., 2008, Eutrophication and hypoxia in coastal areas: a global assessment of the state of knowledge, , Water quality: Eutrophication and hypoxia No. 1, World Resources Institute
19. Selman M., Greenhalgh S., 2009, Eutrophication: Sources and Drivers of Nutrient Pollution, World Resources Institute, Eutrophication: Water Quality : Eutrophication and Hypoxia, 3
20. Sharpley A., 2006, Agricultural Phosphorus Management: Protecting Production and Water Quality, USDA-Agricultural Research Service, MidWest Plan Service, Iowa State University 6
21. Thierea G., Stadmark J., Weisner S., 2009, Nitrogen retention versus methane emission: Environmental benefits and risks of large-scale wetland creation, Ecological Engineering, In Press, Corrected Proof
22. Turner R. K., Van Der Bergh J. C. J. M., Barendregt A., Maltby E., 1998, Ecological-Economic analysis of wetlands: science and social integration, Ecological Economics 35, 7-23
23. University of California Museum of Paleontology (UCMP), 2004, The world's biomes, California Academy of Sciences 16
24. Vitousek P., Aber J., Robert, Howarth W., Likens G., Matson P., Schindler D., Schlesinger W., Tilman W., 1997, Human alteration of the global nitrogen cycle: sources and consequences, Ecological Applications 7, 737-750