



UNIUNEA EUROPEANĂ



GUVERNUL ROMÂNIEI
MINISTERUL MUNCII, FAMILIEI ȘI
PROTECȚIEI SOCIALE
AMPOS DRU



Fondul Social European
POSDRU 2007-2013



Instrumente Structurale
2007-2013



MIPOSDRU



UNIVERSITATEA TEHNICĂ
"GHEORGHE ASACHI"
DIN IAȘI



**UNIVERSITATEA TEHNICĂ
"GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI
Facultatea de
Inginerie Chimică și Protecția
Mediului**



**SISTEM EXPERT PENTRU MONITORIZAREA,
EVALUAREA CALITĂȚII ȘI GESTIONAREA
RESURSELOR DE APĂ.
STUDIU DE CAZ: RÂUL BAHLUI**

- REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT -

Conducător de doctorat:

Prof.univ.dr.ing. Matei MACOVEANU

Doctorand:

Ing. Roxana Elena BENCHEA

IAȘI - 2012



UNIUNEA EUROPEANĂ



GUVERNUL ROMÂNIEI
MINISTERUL MUNCII, FAMILIEI ȘI
PROTECȚIEI SOCIALE
AMFOSDRU



Fondul Social European
POSDRU 2007-2013



Instrumente Structurale
2007-2013



OPOSDRU



UNIVERSITATEA TEHNICĂ
"GHEORGHE ASACHI"
DIN IASI

Teza de doctorat a fost realizată cu sprijinul financiar al proiectului „Burse Doctorale pentru Performanța în Cercetare la Nivel European (EURODOC)”.

Proiectul „Burse Doctorale pentru Performanța în Cercetare la Nivel European (EURODOC)”, POSDRU/88/1.5/S/59410, ID 59410, este un proiect strategic care are ca obiectiv general „Dezvoltarea capitalului uman pentru cercetare prin programe doctorale pentru îmbunătățirea participării, creșterii atractivității și motivației pentru cercetare. Dezvoltarea la nivel european a tinerilor cercetători care să adopte o abordare interdisciplinară în domeniul cercetării, dezvoltării și inovării.”.

Proiect finanțat în perioada 2009 - 2012.

Finanțare proiect: 18.943.804,97 RON

Beneficiar: Universitatea Tehnică “Gheorghe Asachi” din Iași

Partener: Universitatea „Babeș Bolyai” din Cluj-Napoca

Director proiect: Prof. univ. dr. ing. Mihaela-Luminița LUPU

Responsabil proiect partener: Prof. univ. dr. ing. Alexandru OZUNU

UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI

RECTORATUL

Către

Vă facem cunoscut că în ziua de **31 octombrie**, la ora 12, în **Sala de Consiliu** a Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată:

„SISTEM EXPERT PENTRU MONITORIZAREA, EVALUAREA CALITĂȚII ȘI GESTIONAREA RESURSELOR DE APĂ. STUDIU DE CAZ: RÂUL BAHLU”

elaborată de d-ra inginer Roxana Elena Benchea în vederea conferirii titlului științific de doctor în domeniul Ingineria Mediului,

Comisia de doctorat este alcătuită din:

- | | |
|--|------------------------|
| 1. Prof.univ.dr.ing. Teodor Măluțan ,
Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași | președinte |
| 2.Prof.univ.dr.ing. Matei Macoveanu
Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași | conducător de doctorat |
| 3. Prof.univ.dr.geochim. Ovidiu-Gabriel Iancu
Universitatea „Al.I. Cuza”, din Iași | membru |
| 4. Dr.chim. Raluca Ioana Van Staden C.P. I
I.N.C.D.M.C.E. Timișoara, Laboratorul PATLAB, București | membru |
| 5. Conf.univ.dr.ing. Igor Crețescu
Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași | membru |

Vă trimitem rezumatul tezei de doctorat cu rugămintea de a ne comunica, în scris, aprecierile dumneavoastră.

Cu această ocazie vă invităm să participați la susținerea publică a tezei de doctorat.



Prof.univ.dr.ing. Ion Giumă

SECRETAR,

Ing. Cristina Nagi



UNIUNEA EUROPEANĂ



GUVERNUL ROMÂNIEI
MINISTERUL MUNCII, FAMILIEI ȘI
PROTECȚIEI SOCIALE
AM POSDRU



Fondul Social European
POSDRU 2007-2013



Instrumente Structurale
2007-2013



MINISTERUL
EDUCAȚIEI
CERCETĂRII
TÎNERETULUI
ȘI SPORTULUI
OIPOSDRU



UNIVERSITATEA TEHNICĂ
"GHEORGHE ASACHI"
DIN IAJI

Mulțumiri

Doresc să exprim recunoștința mea sinceră domnului profesor dr.ing. Matei Macoveanu pentru încrederea pe care mi-a acordat-o și pentru șansa ca această lucrare să fie realizată sub coordonarea domniei sale.

La fel cum un părinte îndrumă pașii copiilor lor în viață, la fel domnul Conf.dr.ing. Igor Crețescu m-a îndrumat pe tot parcursul formării mele ca specialist în domeniul Ingineriei Mediului, drept pentru care doresc să îi adresez cele mai oneste și călduroase mulțumiri pentru spijinul permanent oferit, atât profesional cât și moral.

Cele mai calde mulțumiri se îndreaptă către Prof.dr. Sławomir Kałinowski și Dr. Stanisława Koronkiewicz de la Universitatea Warmia și Mazury din Olsztyn, Polonia pentru frumoasa colaborare și oportunitatea de a realiza o parte a studiilor sub coordonarea domniilor lor. Pe lângă profesionalismul cu care mi-au acaparat atenția și mi-au insuflat optimism în evoluția mea ca cercetător, mi-au acordat încredere și sfaturi utile, și deseori mi-au oferit posibilitatea petrecerii timpului liber în preajma lor, creându-se astfel o deosebită legătură de prietenie.

Doresc să adresez sincere mulțumiri referenților oficiali pentru timpul destinat evaluării acestei teze de doctorat în vederea realizării formei finale, completată cu sugestiile și observațiile acordate.

Aș dori să adresez deosebite mulțumiri întregului colectiv de profesori din cadrul Departamentului de Ingineria și Managementul Mediului, pentru aleasa pregătire oferită pe parcursul studiilor universitare, ce au contribuit la formarea mea profesională. În mod special aș dori să mulțumesc doamnei Șef lucrări dr.biol. Mariana Diaconu pentru încurajările și sprijinul oferit, atât în perioada studiilor universitare, cât și în timpul elaborării tezei de doctorat.

Sincerele mele mulțumiri se îndreaptă de asemenea către domnul Prof.dr.ing. Ioan Crăciun și către domnul Șef lucrări dr.ing. Ion Antonescu pentru disponibilitatea permanentă și ajutorul pe care mi l-au oferit în orice moment când am avut nevoie de înțelegerea unor noțiuni din aria lor curriculară.

Alese mulțumiri adresez domnilor lectori universitari Anatolie Iavorschi și Valeriu Pîrțac de la Universitatea Tehnică a Moldovei, din Chișinău pentru ajutorul acordat în dezvoltarea părții de hard și de soft a sistemului expert elaborat în cadrul tezei și pentru timpul acordat ori de câte ori au intervenit diferite probleme tehnice.

Aș dori să mulțumesc de asemenea personalului laboratorului de analize chimice al Administrației Naționale Apele Române (A.B.A. Prut-Bârlad) pentru ajutorul acordat în realizarea unor analize a indicatorilor de calitate ai apei.

Mulțumiri călduroase adresez colegilor pentru frumoasa colaborare și prietenilor pentru spijinul moral, încurajările și prietenia sinceră acordată.

Îi mulțumesc în mod deosebit jumătății sufletului meu, viitorului meu soț, Sorin, pentru dragostea, răbdarea, încurajările și sprijinul moral permanent pe care mi le-a oferit, în special în acești ani.

Cele mai alese și profunde gânduri și mulțumiri aș dori să le adresez familiei mele pentru dragostea și spijinul oferite necondiționat, și apreciez în special libertatea pe care părinții mi-au oferit-o mereu în a-mi urma propriile țeluri în viață. De asemenea, doresc să le mulțumesc părinților, pentru educația aleasă, motiv pentru care îi consider părinți model, de care sunt foarte mândră.

CUPRINS

INTRODUCERE.....	1
Partea I – Studiu bibliografic	
Capitolul 1. Principii și abordări în domeniul protecției resurselor de apă. Prezentarea generală a bazinului hidrografic Bahlui și sursele de poluare existente	5
1.1. Apa ca resursă vitală.....	5
1.2. Chimismul apelor de suprafață.....	6
1.2.1. Factorii care reglează chimismul apelor curgătoare.....	7
1.2.1.1. Factori fizici.....	8
1.2.1.2. Factori chimici.....	9
1.3. Principii și abordări în domeniul protecției resurselor de apă.....	10
1.3.1. Dezvoltarea Durabilă în domeniul protecției resurselor de apă.....	10
1.3.2. Politica apelor în Uniunea Europeană.....	10
1.3.3. Principii promovate în politicile comunitare de mediu.....	11
1.3.4. Implementarea Directivei Cadru privind apa 2000/60/EC în România	12
1.3.5. Instrumente și metode în managementul resurselor de apă.....	13
1.4. Prezentarea bazinului hidrografic Bahlui.....	15
1.4.1. Așezare geografică și limite.....	15
1.4.2. Clima.....	17
1.4.3. Temperatura aerului.....	17
1.4.4. Precipitațiile atmosferice.....	17
1.5. Poluarea apelor de suprafață.....	18
1.5.1. Definiție și termeni.....	19
1.5.2. Clasificarea poluanților și a surselor de poluare.....	20
1.5.3. Praguri de diferențiere a poluanților.....	20
1.5.4. Principalii poluanți și efectele acestora.....	21
1.5.5. Autoepurarea apelor.....	23
1.5.6. Identificarea poluatorilor și a surselor de poluare semnificative a apei râului Bahlui.....	23
1.6. Concluzii.....	28
Capitolul 2. Monitorizarea calității apelor de suprafață.....	29
2.1. Sistemul de monitorizare a calității apelor în România.....	29
2.1.1. Sistemul de monitoring al calității apelor în bazinul hidrografic Bahlui.....	33
2.2. Sisteme automate (expert) de monitorizare a apelor de suprafață.....	35
2.3. Indicatori monitorizați la apele de suprafață.....	38
2.3.1. Indicatorii hidrologici.....	39
2.3.2. Indicatori fizico-chimici și ai poluanților toxici de origine naturală sau antropică.....	41
2.4. Metode standard de analiză.....	42
2.5. Metode automate de monitorizare a ionilor de metale grele în apele de	

suprafață.....	43
2.5.1. Metode automate pentru determinarea cromului.....	44
2.6. Evaluarea calității apelor în România.....	49
2.7. Indicele de calitate al apei.....	50
2.8. Stadiul actual al cercetărilor științifice cu privire la calitatea apei râului Bahlui.....	53
2.9. Concluzii.....	55
Capitolul 3. Modelarea matematică a dispersiei poluanților în râuri.....	56
3.1. Modele matematice existente pentru transportul poluanților în râuri.....	56
3.2. Modelarea matematică în procesele de dispersie. Formule empirice și corelații utilizate în modele.....	59
3.2.1. Coeficientul de dispersie longitudinală.....	60
3.2.2. Dispersia laterală în râuri.....	62
3.3. Pachetul de programe MIKE 11.....	63
3.3.1. Modulul hidrologic (Modelul NAM- Nedbor Afstromning).....	63
3.3.2. Modulul hidrodinamic (HD).....	64
3.3.3. Modulul de analiză a parametrilor de calitate a apei (AD-WQ).....	65
3.3.3.1. Modulul de calitate a apei (WQ).....	65
3.3.3.2. Modulul de analiză a fenomenului de convecție-dispersie (AD).....	65
3.4. Concluzii.....	67
 Partea a II-a - Contribuții originale	
Studiu de caz: râul Bahlui	
Capitolul 4. Monitorizarea calității apei râului Bahlui.....	68
4.1. Calitatea apei râului Bahlui în amonte și aval de zona urbană a municipiului Iași.....	68
4.1.1. Indicatori generali.....	70
4.1.2. Indicatori ai regimului oxigenului.....	72
4.1.3. Indicatori din categoria nutrienților.....	75
4.1.4. Indicatori ai gradului de mineralizare.....	78
4.1.5. Indicatori specifici.....	80
4.1.6. Evaluarea calității globale a apei râului Bahlui în secțiunile monitorizate.....	81
4.2. Monitorizarea indicatorilor de calitate ai apei râului Bahlui din zona urbană a municipiului Iași.....	86
4.2.1. Metodologie.....	88
4.2.2. Variația sezonieră a indicatorilor fizico-chimici în perioada 2009-2012.....	88
4.2.3. Tendința de evoluție a celor mai importanți indicatori de calitate în perioada 1992-2012.....	93
4.2.4. Monitorizarea ionilor de metale grele.....	94
4.3. Concluzii.....	94
Capitolul 5. Modelarea transportului poluanților în râul Bahlui în cazul simulării unei poluări accidentale cu azotați.....	96
5.1. Zona de studiu.....	97
5.2. Abordarea modelării matematice.....	99
5.3. Rezultate și discuții.....	101
5.3.1. Calibrarea modelului.....	101
5.3.2. Calculul erorilor.....	104
5.4. Modelarea dispersiei poluanților (azotați) în apa râului Bahlui cu	

ajutorul programului Mike 11.....	105
5.4.1. Realizarea rețelei râului Bahlui.....	105
5.4.2. Definirea secțiunilor transversale.....	106
5.4.3. Definirea condițiilor la limită.....	107
5.4.4. Definirea parametrilor hidrodinamici.....	107
5.4.5. Definirea fișierului de convecție dispersie.....	108
5.4.6. Editorul pentru simulare.....	109
5.4.7. Rezultatele simulării.....	110
5.5. Concluzii.....	112
Capitolul 6. Sistem multicomutațional pentru determinarea Cr(III).....	113
6.1. Reactivi și soluții utilizate.....	114
6.2. Echipamente.....	114
6.3. Stabilirea celor mai favorabile condiții experimentale.....	116
6.3.1. Influența debitului asupra semnalului de chemiluminiscentă.....	117
6.3.2. Influența volumului de luminol asupra semnalului de chemiluminiscentă.....	118
6.3.3. Influența volumului de probă (Cr(III)) asupra semnalului de chemiluminiscentă.....	120
6.3.4. Influența concentrației de EDTA asupra semnalului de chemiluminiscentă.....	121
6.3.5. Influența unor cationi asupra semnalului de chemiluminiscentă.....	122
6.3.5.1. Influența Co(II) asupra intensității de chemiluminiscentă (CL).....	122
6.3.5.2. Influența Ni(II) asupra intensității de chemiluminiscentă (CL).....	123
6.3.5.3. Influența Cu(II) asupra intensității de chemiluminiscentă (CL).....	123
6.3.5.4. Influența Zn(II) asupra intensității de chemiluminiscentă (CL).....	124
6.3.5.5. Influența Fe(III) și a Fe(II) asupra intensității de chemiluminiscentă.....	124
6.3.5.6. Influența Pb(II) asupra intensității de chemiluminiscentă (CL).....	125
6.3.5.7. Studiul eliminării interferențelor.....	125
6.3.6. Determinarea performanțelor analitice: curba de calibrare și limita de detecție.....	127
6.3.7. Aplicații în determinarea Cr(III) din probele de apă de suprafață.....	128
6.4. Concluzii.....	129
Capitolul 7. Dezvoltarea unui sistem expert de monitorizare, evaluare a calității și gestionarea resurselor de apă. Studiu de caz: râul Bahlui.....	130
7.1. Necesitatea unui sistem expert în România.....	131
7.2. Arhitectura sistemului expert de monitorizare.....	131
7.2.1. Descrierea componentelor sistemului de monitorizare automată a calității apelor de suprafață.....	135
7.2.1.1. Stația meteo WS1080, Velleman.....	136
7.2.1.2. Sonda multi-parametru YSI 6600 V2-2.....	139
7.2.1.3. Sistem multicomutațional pentru determinarea Cr(III).....	149
7.3. Indicatorii monitorizați de sistemul expert.....	150
7.3.1. Stabilirea corelației dintre CBO ₅ (consum biochimic de oxigen) și oxigenul dizolvat.....	151

7.3.2. Stabilirea corelației dintre conductivitate, salinitate și reziduu fix..	153
7.3.4. Calcularea indicelui global de calitate pentru apa râului Bahlui în secțiunea Stația hidrometrică Iași.....	154
7.4. Organizarea matricei de modelare a dispersiei concentrației de azotați în sistemul expert dezvoltat.....	156
7.5. Algoritmul de funcționare a sistemului expert de monitorizare.....	165
7.6. Meniul programului de monitorizare.....	167
7.7. Rezultate obținute cu sistemul automat de monitorizare dezvoltat.....	170
7.8. Contribuții la dezvoltarea unui sistem de analiză online a conținutului de substanțe organice bazat pe măsurarea chemiluminiscenței unei reacții de oxidare fotochimică UV/TiO ₂	172
7.9. Concluzii	178
Concluzii generale.....	179
REFERINȚE BIBLIOGRAFICE.....	182
ANEXA 1.....	193
ANEXA 2.....	198
ACTIVITATEA ȘTIINȚIFICĂ.....	205

INTRODUCERE

Dispersia globală a substanțelor poluante de proveniență antropică, a devenit din ce în ce mai acută, datorită activităților agricole și industriale, prevenirea și combaterea pătrunderii acestora în mediu reprezentând una din problemele de bază care preocupă lumea contemporană (Benchea și colab., 2010). În acest context, activitatea de monitoring apare ca o componentă principală, perfecționarea acestei activități reprezentând una din sarcinile cele mai importante ale specialiștilor din domeniu.

Dat fiind faptul că metodele de laborator sunt prea lente pentru a dezvolta un răspuns operațional și nu oferă un nivel de protecție a sănătății publice în timp real, apare necesitatea perfecționării sistemelor existente de monitorizare a corpurilor de apă. Există o cerință imperativă pentru depistarea rapidă a fenomenelor de poluare (accidentală sau provocată, naturală sau antropică), și evaluare a gravității consecințelor asupra ecosistemelor acvatice și implicit asupra sănătății umane (Benchea și colab., 2009, 2010). Astfel, sistemele automate, bazate pe existența unui sistem expert, pentru monitorizarea și diagnoza calității apei în timp real, constituie cel mai bun mod de a asigura un răspuns adecvat și în timp util asupra calității și gestionării corespunzătoare a resurselor de apă. Un sistem expert este un pachet de programe, care dispunând de o anumită cantitate de informații, sub formă de cunoștințe și moduri de prelucrare a acestora, este capabil să genereze concluzii și recomandări. Unele dintre cele mai importante instrumente de lucru ale sistemului expert se referă la crearea, accesarea și reprezentarea bazei de cunoștințe.

Cu toate acestea, nevoia sistemelor de monitorizare în timp real ar trebui să fie evaluate de la caz la caz pe baza cerințelor unui management individual a fiecărui corp de apă.

Prin utilizarea sistemelor on-line de monitorizare crește potențialul de a detecta contaminanți (fie naturali sau artificiali, și poluări accidentale sau deliberate), într-un sistem de apă în timp real, fiind îmbunătățit astfel sistemul de management al apei.

În acest context obiectivul general al acestei teze este acela de a ***realiza un sistem expert pentru monitorizarea în timp real a principalilor indicatori de calitate ai apei râului Bahlui*** care să îndeplinească următoarele task-uri:

- evaluarea calității apei râului Bahlui pe un anumit tronson monitorizat (amplasat în zona urbană a municipiului Iași) și calcularea unui indice global de calitate pe baza mediei ponderate a valorilor determinate pentru cei mai importanți indicatori posibil a fi măsurați online;
- avertizare și respectiv alarmare în cazul depășirii limitelor indicatorilor de calitate monitorizați;
- simularea profilului concentrației în funcție de timp și spațiu a indicatorului depășit (studiu realizat pentru azotați);

- informarea operatorului și a autorităților din domeniu (în timp real) printr-un mesaj în cazul nefuncționării unei componente a sistemului expert sau în situația depășirii limitelor admisibile pentru un anumit indicator.

Pentru atingerea obiectivului general au fost realizate o serie de **obiective specifice** care au constat în:

1. evaluarea calității apei râului Bahlui în punctele cheie de monitorizare amplasate pe teritoriul municipiului Iași, în perioada 2009-2012 și evidențierea tendinței de evoluție a principalilor indicatori de calitate;
2. modelarea dispersiei unor poluanți (studiu realizat doar pentru azotați) în situația unei poluări accidentale;
3. dezvoltarea unui sistem multicomutațional de analiză în flux continuu pentru determinarea online a concentrației ionilor Cr(III) din apele de suprafață.

Teza “**Sistem expert pentru monitorizarea, evaluarea calității și gestionarea resurselor de apă. Studiu de caz: râul Bahlui**” este structurată în două părți:

- prima parte, structurată în trei capitole vizează stadiul actual al cercetărilor cu privire la aspectele legate de monitorizarea calității apelor de suprafață, metodele de analiză și de evaluare a calității apelor de suprafață și modelele de dispersie a poluanților în râuri;
- a doua parte se referă la contribuțiile originale realizate pentru atingerea obiectivului propus, fiind structurată în patru capitole. Teze se încheie cu concluziile generale, bibliografia studiată, 2 anexe și valorificarea rezultatelor.

Astfel, în **primul capitol** au fost trecute în revistă o serie de principii și abordări în domeniul protecției resurselor de apă, focalizându-se asupra prezentării bazinului hidrografic al râului Bahlui și al surselor de poluare potențiale. Totodată sunt menționate o serie de aspecte legislative referitoare la politica apelor în România și respectiv în Uniunea Europeană.

În **al doilea capitol** sunt prezentate aspecte legate de monitorizarea calității apelor de suprafață cu referire la sistemul de monitorizare a calității apelor în România. De asemenea sunt prezentate o serie de aspecte referitoare la sistemele automate de monitorizare, cu identificarea indicatorilor monitorizați. Dintre indicatorii monitorizați se face referire la indicatorii hidrologici și indicatorii de calitate fizico-chimici. Sunt descrise metodele standard de analiză și respectiv metode automate de analiză cu referire la determinarea ionilor de metale grele, în care un accent deosebit s-a acordat ionilor de crom. Un alt aspect abordat în acest capitol se referă la metodologia de evaluare a calității apelor de suprafață conform legislației românești și respectiv conform legislației din alte țări. În finalul acestui capitol este prezentat succint stadiul cercetărilor privind calitatea apei râului Bahlui până în anul 2009.

În **al treilea capitol** este prezentat stadiul actual al cercetărilor privind modelarea matematică a dispersiei poluanților în râuri. Astfel, sunt trecute în revistă o serie de formule empirice și corelații utilizate în modelarea matematică în procesele de transport a poluanților în apele de suprafață. În finalul capitolului este prezentat unul dintre programele profesioniste (Mike 11), destinate modelării și simulării poluanților, care a fost folosit în aplicațiile realizate în partea originală a tezei.

În **capitolul 4** este prezentat un studiu de monitorizare având ca scop actualizarea bazei de date (din ultimii 20 de ani) cu informații detaliate privind indicatorii de calitate a apei râului Bahlui din perioada 2009-2012, în diferite secțiuni de monitorizare, în corelare cu indicatorii hidro-meteo. Strategia cercetării abordate în acest capitol vizează zona urbană a municipiului Iași, încadrată în contextul problematicei râului din amonte și respectiv din aval. Din acest motiv studiul de monitorizare a fost divizat într-un studiu extins în afara municipiului Iași, realizat în sezonul estival al anului 2010 și un alt studiu concentrat în zona urbană a municipiului Iași realizat în perioada septembrie 2009-2012. Starea de calitate inferioară a apei pare să fie legată de deversările locale de poluanți, din efluenții industriali și municipali tratați necorespunzător, precum și de deversările lichide ce conțin azot și fosfor de la îngrășămintele utilizate în activitățile agricole.

În **capitolul 5** a fost realizat un studiu pentru estimarea dispersiei concentrației de azotați în situația unei poluări accidentale a apei râului Bahlui, întrucât în studiul de monitorizare realizat s-a constatat existența unei tendințe de creștere a concentrației azotaților ca urmare a activităților antropogene. Astfel, plecând de la modelul bazat pe soluția analitică a ecuației fundamentale de convecție dispersie pentru transportul de masă în râuri a fost simulată dispersia azotaților în râul Bahlui în cazul unei poluări accidentale în concordanță cu particularitățile râului. Rezultatele modelului au arătat o corelare destul de bună cu datele experimentale, fapt confirmat și de rezultatele obținute în urma simulării folosind pachetul de programe Mike 11.

În **capitolul 6** este prezentată dezvoltarea unui sistem inovativ pentru determinarea Cr(III), în vederea lărgirii gamei de indicatori posibili a fi măsurați cu sistemul automat de monitorizare elaborat. Alegerea acestui indicator a fost selectată datorită observațiilor privind depășirea concentrațiilor de crom pe parcursul studiului de monitorizare efectuat. Sistemul analitic dezvoltat îmbină avantajele metodei multicomutaționale cu sistemul de detecție de chemiluminescență pentru determinarea Cr(III) din probele de apă de suprafață, în scopul de a fi cuplat în continuare cu sistemul expert de monitorizare dezvoltat în cadrul acestei teze. Metoda este bazată pe reacția de chemiluminescență a luminolului cu apa oxigenată în mediu alcalin, utilizând ioni de Cr(III) ca și catalizatori. În condițiile optime determinate experimental a fost obținută o limită de detecție de $0.06 \mu\text{g Cr(III)/L}$, cu un domeniu liniar cuprins între $1\text{--}70 \mu\text{g Cr(III)/L}$. Metoda poate fi considerată o metodă analitică “verde” (se generează volume foarte

mici de deșeuri), rapidă și economică, în urma căreia se poate obține un semnal analitic bine definit și reproductibil, care permite îmbunătățirea preciziei determinării.

Pe baza realizărilor obținute în cadrul capitolelor 5 și 6, în **capitolul 7** s-a dezvoltat un sistem expert de monitorizare, evaluare a calității și gestionare a resurselor de apă care a fost proiectat pentru a satisface particularitățile râului Bahlui din zona urbană a municipiului Iași. Sistemul inovativ de monitorizare dezvoltat se referă la un echipament de monitorizare online prevăzut cu un sistem expert de prelucrare a datelor înregistrate în timp real în vederea luării unor decizii privind gestionarea corespunzătoare a resurselor de apă. Acesta permite înregistrarea principalilor indicatori de calitate (temperatura, pH, conductivitate, turbiditate, oxigen dizolvat, azotați, cloruri), precum și un indicator specific (Cr(III)), alături de indicatorii hidro-meteo (viteza medie a apei în secțiunea de referință, temperatura, umiditatea și presiunea aerului, viteza vântului și cantitatea de precipitații în 24 de ore). Sistemul expert realizat are funcții multiple (multi-tasking).

În finalul acestui capitol s-a realizat de asemenea dezvoltarea experimentală a unui analizor on line, posibil a fi integrat în sistemul de monitorizare automat elaborat în cadrul tezei, destinat analizei online a conținutului de substanțe organice bazat pe măsurarea chemiluminiscentei unei reacții de oxidare fotochimică UV/TiO₂. Principiul detecției propuse se referă la măsurarea chemiluminiscentei produse de radicalii liberi eliberați prin acțiunea radiațiilor UV/TiO₂, asupra compușilor organici de analizat și reacția ulterioară a acestora cu luminolul. Mariajul fotolizei UV/TiO₂ cu detecția pe bază de chemiluminiscență poate constitui o metodă analitică verde și foarte sensibilă pentru determinarea conținutului de substanțe organice.

Prin prezenta lucrare s-a realizat pentru prima dată în România un sistem on-line de monitorizare, care are perspective de implementare în cadrul sistemelor de management al calității apelor și implementare a directivelor europene privind luarea deciziilor în protecția și gestionarea resurselor de apă.

Capitolul 4. Monitorizarea calității apei râului Bahlui

Acest studiu pe lângă actualizarea bazei de date cu informații din perioada 2009-2012, aduce o contribuție esențială prin completarea bazei de date cu informații referitoare la evoluția indicatorilor de calitate în corelație cu indicatorii hidrologici și condițiile meteorologice.

În urma datelor obținute în cadrul acestui studiu se poate realiza evaluarea calității apei în punctele monitorizate, iar prin comparație cu datele raportate în anii anteriori se poate estima tendința de evoluție a acestor indicatori, componenta de bază pentru dezvoltarea unui sistem automat de monitorizare și respectiv a unui sistem expert de diagnostică și management a resurselor de apă.

Strategia cercetării abordate în acest capitol vizează zona urbană a municipiului Iași, încadrată în contextul problematicei râului din amonte și respectiv din aval. Din acest motiv studiul de monitorizare a fost divizat într-un studiu extins în afara municipiului Iași, realizat în sezonul estival al anului 2010 și respectiv un studiu concentrat în zona urbană a municipiului Iași realizat în perioada septembrie 2009-2012.

4.1. Calitatea apei râului Bahlui în amonte și aval de zona urbană a municipiului Iași

În primul studiu punctele de monitorizare au fost comune cu punctele în care și Administrația Bazinală Prut Bârlad recoltează și analizează probele conform Planului Național de Monitorizare a râurilor, cu excepția a două puncte de monitorizare suplimentare, stabilite în zona urbană a municipiului Iași, care prezintă interes pentru explicarea evoluției indicatorilor în cadrul studiului realizat.

Punctele de monitorizare din care au fost recoltate probele de apă în vederea analizei indicatorilor de calitate au fost: 1 – Cotnari; 2 - Podu Iloaiei; 3 - pod Era: la intrarea în Iași după SC Antibiotice SA în secțiunea din dreptul Centrului Comercial Carrefour Era, Iași; 4 - confluența râului Bahlui cu râul Nicolina; 5 – Holboca.

Strategia de prelevare a probelor a constat în includerea unui număr cât mai mare de indicatori care să acopere o gamă cât mai largă de indicatori fizico-chimici din secțiunile de monitorizare considerate pentru evaluarea calității apei râului Bahlui.

Astfel, indicatorii selectați pentru a analiza apa din bazinul hidrografic Bahlui în secțiunile de monitorizare stabilite fac parte din categoria indicatorilor fizico-chimici, iar aceștia sunt următorii:

- indicatori generali: concentrația ionilor de hidrogen (pH-ul), conductivitatea, materii totale în suspensie;
- indicatori ai regimului oxigenului: oxigenul dizolvat, consumul chimic de oxigen (CCO-Cr), consumul biochimic de oxigen (CBO₅);

- indicatori din categoria nutrienților: amoniul, azotiți, azotați, fosfați, fosfor total;
- indicatori ai gradului de mineralizare (salinitate): reziduu fix, cloruri, sulfati;
- indicatori specifici: ioni de metale grele (Cr total, Cd(II), Cu(II), Zn(II), Pb(II), Ni(II), Fe total).

Determinarea indicatorilor luați în considerare s-a realizat utilizând metode de analiză standardizate. Pentru evaluarea calității apei râului Bahlui din punctul de vedere al indicatorilor monitorizați în secțiunile stabilite s-a utilizat Normativul 161/2006, și de asemenea s-a recurs și la calculul unui indice global de calitate după o metodologie propusă de Brian Oram. Evaluarea acestor indicatori poate arăta prezența condițiilor naturale, alterări minore ale acestora sau amploarea impactului antropic și, respectiv, starea calității apei în perioada de timp în care a fost realizată monitorizarea.

4.1.5. Indicatori specifici

În urma analizei conținutului de fier în secțiunea Era s-a obținut o concentrație de 9.61 mg/L, iar în secțiunea de la confluența râului Bahlui cu Nicolina s-a obținut o valoare a concentrației de 8.22 mg/L, valori ce depășesc cu mult valorile limită admisibile.

În ceea ce privește poluanții toxici specifici Cu(II), Zn(II), Cd(II), Cr total, Ni(II), Pb(II), s-au obținut valori ale concentrațiilor care încadrează apa râului Bahlui în secțiunile de monitorizare Era și Confluență în clasele a I-a și a II-a, cu excepția Ni(II), pentru care în secțiunea de la Confluență s-a obținut o valoare corespunzătoare clasei a III-a de calitate (Fig. 4.16).

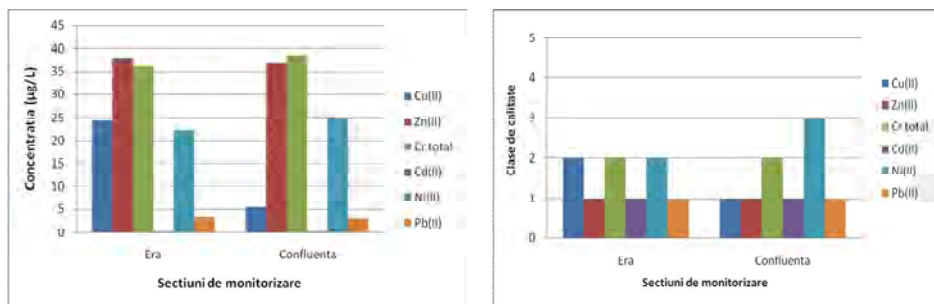


Fig. 4.16. Concentrațiile unor ioni de metale grele în secțiunile Era și la Confluență și încadrarea în clase de calitate a apei în conformitate cu limitele impuse de Normativul 161/2006

Se poate concluziona faptul ca nu au existat depășiri ale ionilor de metale grele analizați în vara anului 2010, cu excepția conținutului total de fier. În acest context, apa râului

Bahlui în secțiunile de monitorizare a putut fi încadrată în clasa a II-a de calitate din punct de vedere a poluanților toxici specifici de origine naturală (PTSON), astfel încât apa ar putea fi utilizată doar pentru irigații.

4.1.6. Evaluarea calității globale a apei râului Bahlui în secțiunile monitorizate

Evaluarea globală a calității apei râului Bahlui a fost realizată în mai multe modalități:

1. pe baza mediei aritmetice a tuturor indicatorilor de calitate monitorizați (neglijând indicatorii specifici);
2. pe baza mediei aritmetice care a fost realizată luând în considerare următoarele grupuri de indicatori: regimul oxigenului, nutrienți și salinitate (neglijând indicatorii specifici);
3. pe baza indicelui global de calitate calculat cu ajutorul unui sistem de evaluare on-line (<http://www.water-research.net/watrqualindex/index.htm>) conform unei metodologii propusă de Brian Oram.

4.2. Monitorizarea indicatorilor de calitate ai apei râului Bahlui din zona urbană a municipiului Iași

În ultimii douăzeci de ani, evaluarea calității apei râului Bahlui a fost realizată de mai multe grupuri de autori (Benchea și colab., 2011; Oiste și Breabăn, 2011; Minea, 2010; Neamțu și colab., 2009; Seliman și colab., 2009; Robu și colab., 2008; Breabăn și Stan, 2006; Giurmă și colab., 2007; Crăciun, 2002; Crăciun și Crețu, 1999). Scopul prezentului studiu este de a actualiza baza de date a principalilor indicatori de calitate a apei râului Bahlui, în contextul variației lor sezoniere și de a arăta tendințele observate în ultimii 20 de ani. Secțiunile de monitorizare din care au fost recoltate probele de apă în vederea analizei indicatorilor de calitate au fost selectate pe baza argumentelor mai sus menționate după cum urmează (Fig. 4.19): 1. pod Era; 2. Era Shopping; 3. Confluență Bahlui-Nicolina; 4. Stație hidrometrică Iași; 5. Holboca.

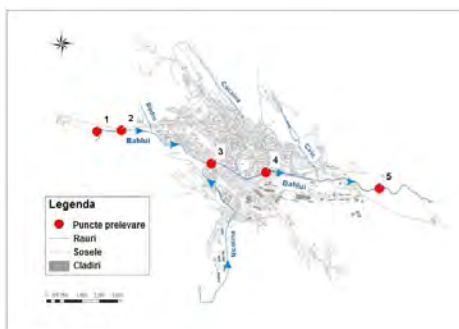


Fig. 4.19. Localizarea secțiunilor de prelevare

Indicatorii de calitate fizico-chimici selectați pentru a fi analizați în cadrul acestui studiu au fost: pH-ul, conductivitatea electrică, oxigenul dizolvat, cloruri, azotații, amoniu, fosfați, ioni de metale grele: Fe total, Pb(II), cadmiu, cromul, cuprul nichelul și zincul.

Unul dintre criteriile care justifică indicatorii selectați este legat și de cerințele și performanțele unui sistem automat de monitorizare.

4.2.1. Metodologie

Monitorizarea calității apei a fost realizată lunar în cele cinci secțiuni de monitorizare stabilite de-a lungul râului Bahlui ce trece prin municipiul Iași (Fig. 4.20). Perioada de monitorizare a fost cuprinsă între lunile septembrie 2009 - aprilie 2012, vizând evoluția indicatori fizico-chimici selectați (pH, conductivitatea, cloruri, regimul oxigenului și a nutrienților). În cadrul prezentului studiu de monitorizare analiza indicatorilor de calitate luați în considerare s-a realizat conform standardelor în vigoare. Astfel, seturile de date brute obținute în fiecare lună pentru fiecare indicator considerat au fost separate în patru grupuri, în funcție de sezon, după cum urmează: date obținute în sezonul de iarnă (decembrie, ianuarie, februarie), de primăvară (martie, aprilie, mai), de vară (iunie, iulie, august) și de toamnă (septembrie, octombrie, noiembrie).

4.2.2. Variația sezonieră a indicatorilor fizico-chimici în perioada 2009-2012

Pe baza rezultatelor obținute pentru probele colectate au fost determinate datele medii sezoniere, valorile minime și maxime și abaterea standard.

Valorile medii și abaterea standard a principalilor indicatori de calitate a apei în cele cinci secțiuni de monitorizare ale râului Bahlui sunt prezentate în continuare pentru fiecare anotimp (Figurile 4.21-4.28).

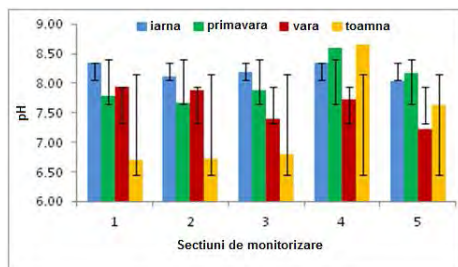


Fig. 4.21. Tendința variațiilor sezoniere ale pH-ului

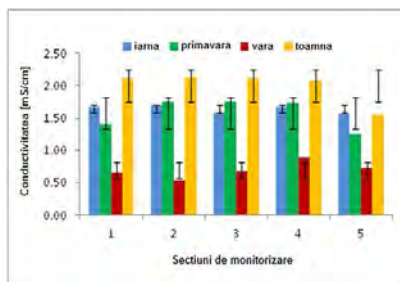


Fig. 4.22. Tendința variațiilor sezoniere ale conductivității electrice

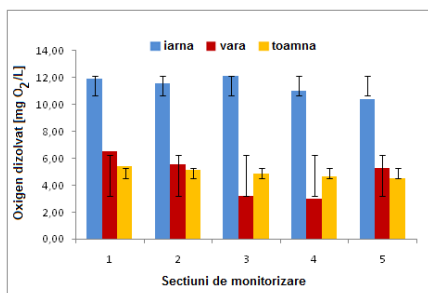


Fig. 4.23. Tendința variațiilor sezoniere ale oxigenului dizolvat

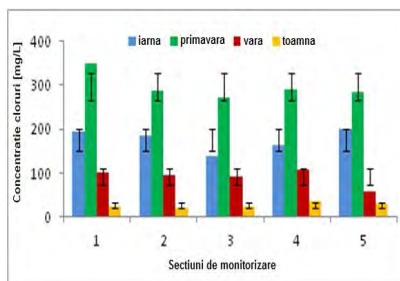


Fig. 4.24. Tendința variațiilor sezoniere ale concentrației de cloruri

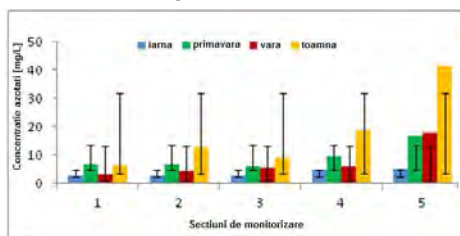


Fig. 4.26. Tendința variațiilor sezoniere ale concentrației de azotați

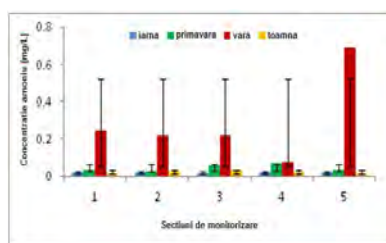


Fig. 4.27. Tendința variațiilor sezoniere ale concentrației de amoniu

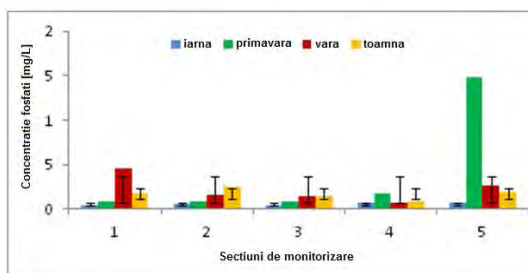
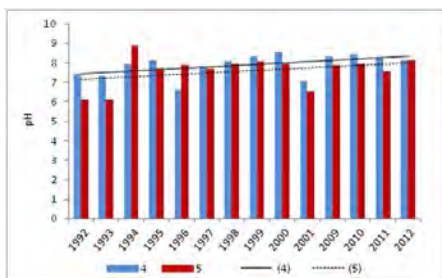


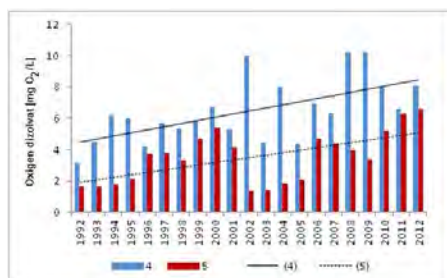
Fig. 4.28. Tendința variațiilor sezoniere ale concentrației de fosfați

4.2.3. Tendința de evoluție a celor mai importanți indicatori de calitate în perioada 1992-2012

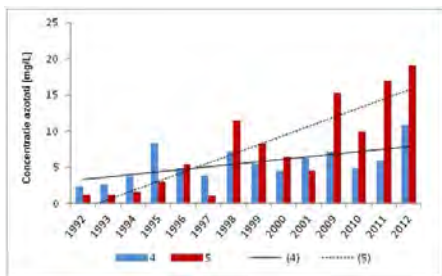
Tendința calității apei râului Bahlui (pentru cei mai importanți indicatori), determinată pe tronsonul urban al municipiului Iași a fost stabilită luând în considerare baza de date anterioară, (1992-2001), datele obținute de la instituțiile autorizate (Administrația Bazinală de Apă Bârlad- Prut), precum și datele originale din cadrul studiului de față (Fig. 4.29).



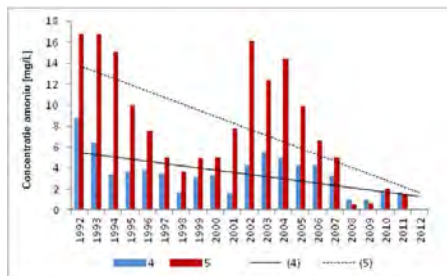
a



b



c



d

Fig. 4.29. Schimbările temporale ale concentrației de oxigen dizolvat, azotați, amoniu și a pH-ului în zona orașului (4) și după stația de epurare a apei (5) între 1992 și 2012

În ambele secțiuni de monitorizare tendința generală este de creștere a pH-ului, a oxigenului dizolvat și a conținutului de azotați, în timp ce amoniul are o tendință de scădere, cu pantă variată.

4.2.4. Monitorizarea ionilor de metale grele

În cele cinci secțiuni de monitorizare considerate au fost monitorizați o serie de indicatori specifici (Zn(II), Cu(II), Ni(II), Cr total, Pb(II), Fe total, Mn(II)) doar în perioada anului 2011. În urma rezultatelor obținute nu s-au observat depășiri semnificative, cu excepția Cr total și a Pb(II) (Fig. 4.30), pentru care s-au observat concentrații ce încadrează apa în clasa a IV-a de calitate, în secțiunile de la Stația hidrometrică Iași și Holboca. Astfel, se justifică dezvoltarea unui sistem automat pentru determinarea cromului în cadrul acestui studiu de caz.

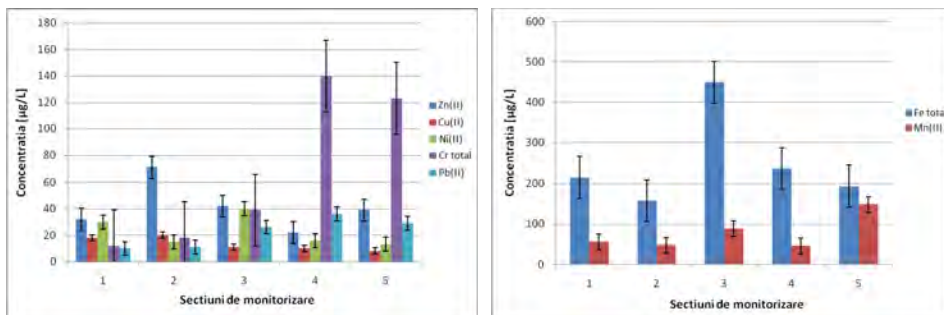


Fig. 4.30. Concentrațiile ionilor de metale grele din anul 2011 în cele 5 secțiuni de monitorizare

Capitolul 5. Modelarea transportului poluanților în râul Bahlui în cazul simulării unei poluări accidentale cu azotați

În ultimii ani, evaluarea calității apei în bazinul hidrografic Bahlui a fost studiată de mai multe grupuri de autori (Crețescu și colab., 2012, Benchea și colab., 2011, Oiste și Breabăn 2011, Crăciun 2002, Crăciun și Crețu 1999), ceea ce subliniază importanța sa regională.

În studiul de monitorizare realizat în cadrul tezei (Crețescu și colab., 2012) s-a arătat faptul că există o tendință generală de creștere a concentrației de azotați în apa râului Bahlui în zona orașului Iași, care pare să fie rezultatul deversărilor de efluenți netratați corespunzător proveniți atât de la stația municipală, cât și de la stațiile industriale de epurare, precum și de la deversările lichide ce conțin azot din îngrășămintele utilizate în activitățile agricole. În acest context, a fost realizat prezentul studiu pentru predicția concentrației de azotați în cazul unei poluări accidentale.

Obiectivul principal al acestei lucrări este de a găsi o ecuație relativ simplă, potrivită pentru scopul mai sus menționat care să fie aplicată pe râul Bahlui ce traversează zona urbană a municipiului Iași, în scopul de a fi implementată în sistemul expert dezvoltat în cadrul acestei teze.

Plecând de la modelul bazat pe soluția analitică a ecuației fundamentale de convecție dispersie pentru transportul de masă în râuri a fost simulată dispersia azotaților în râul Bahlui în cazul unei poluări accidentale în concordanță cu particularitățile râului.

5.1. Zona de studiu

Experimentele au fost realizate pe o lungime a râului Bahlui de 160 m (Fig. 5.1), care a fost stabilită în direcția podului Trancu (secțiunea de deversare S_0) (Fig. 5.2) și cuprinde patru secțiuni de monitorizare.



Fig. 5.1. Secțiunile considerate pentru modelarea dispersiei azotaților în cazul unei poluări accidentale (0 – podul Trancu, 1- secțiunea 1, 2 – secțiunea 2, 3 - secțiunea 3, 4 – secțiunea 4)

5.2. Abordarea modelării matematice

Modelul matematic pentru predicția concentrației se bazează pe ecuația de convecție-dispersie uni-dimensională pentru transportul conservativ al masei în râuri (Fisher 1967, Fischer și colab., 1979), având forma prezentată în ecuația (5.1):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) - \frac{\partial(cV)}{\partial x} \pm kc \quad (5.1)$$

în care: c [g/m^3] este concentrația poluantului în timp de-a lungul râului; t [s] – timpul; x [m] – distanța în aval față de secțiunea de deversare; D [m^2/s] – coeficientul de dispersie longitudinală; V [m/s] este viteza apei; k [1/s] - oferă transformările poluante printr-o cinetică de ordin întâi.

Pentru simularea concentrației de azotați în râul Bahlui în cazul unei deversări accidentale a fost utilizată soluția analitică a ecuației (5.1) (Hincu și colab., 1972, Ani și colab. 2010), considerând constanta de transformare a poluantului egal cu zero (ipoteză simplificatoare), care este descrisă în ecuația (5.2):

$$c(x, t) = \frac{M}{A\sqrt{4\pi D_x t}} \exp \left(-\frac{(x - V_x t)^2}{4D_x t} \right) \quad (5.2)$$

unde: x [m] - distanța în aval față de punctul de deversare a poluantului; t [s] - timpul;

M [g] - masa de trasor deversat; A [m^2] - este aria secțiunii udate a canalului; D_x [m^2/s] - coeficientul de dispersie; V_x [m/s] este viteza apei.

Procesul de amestecare al poluanților în râuri sau fluxuri naturale este complicat din cauza vitezelor neregulate, a configurației patului și a zonelor moarte (Jeon și colab., 2007).

În acest studiu estimarea coeficientului de dispersie longitudinal a fost realizată prin utilizarea unei formule empirice dezvoltate de McQuivey și Keefer (1974), conform ecuației (5.3):

$$D = 0.058 \frac{hV}{I} \quad (5.3.)$$

în care: h [m] - adâncimea medie a apei, V [m/s] – este viteza apei și I [m/m] – panta medie.

Datorită neuniformităților pe care le prezintă râul Bahlui, modelul este destul de dificil de aplicat, astfel încât s-a decis să se împartă întreaga lungime în patru secțiuni definite de cele patru puncte de monitorizare (Tabelul 5.2). Panta râului Bahlui a fost calculată din profilul râului pe lungimea considerată.

Tabelul 5.2. Secțiunile de monitorizare utilizate pentru modelarea matematică

Secțiunea de monitorizare	Limitele secțiunilor (amonte – aval)	Distanța față de secțiunea de deversare [m]	Panta medie [m/m]	Aria secțiunii udate [m ²]	Adâncimea medie [m]
S ₀	Secțiunea de deversare	0	0.0033	4.53	0.45
S ₁	Secțiunea de deversare – secțiunea 1	10	0.0033	4.99	0.50
S ₂	Secțiunea de deversare – secțiunea 2	60	0.0033	5.49	0.55
S ₃	Secțiunea de deversare – secțiunea 3	110	0.0033	6.49	0.65
S ₄	Secțiunea de deversare – secțiunea 4	160	0.0033	6.74	0.67

5.3.1. Calibrarea modelului

Modelul matematic a fost aplicat considerând ca ipoteză simplificatoare rata de transformare setată la zero (nu are loc nicio reacție sau transformare datorită stabilității nitraților și timpul scurt în care este realizată analiza), astfel încât acesta este aplicat ca un model conservativ.

Pentru aplicarea modelului s-au luat în calcul următoarele date de intrare:

- cantitatea de poluant deversată, M = 885,71 g;
- ariile secțiunilor au fost determinate din profilele transversale ale râului Bahlui (Tabelul 5.2);
- nivelul apei a fost determinat experimental în fiecare secțiune de monitorizare (Tabelul 5.2);
- debitul râului în momentul realizării experimentelor a fost de 2.53 m³/s (determinat la Stația hidrometrică Iași), care conform ecuației de continuitate a fost considerat constant pe tronsonul experimental întrucât în zona de studiu nu există alți afluenți.

- viteza de curgere a apei a fost calculată pentru fiecare secțiune de monitorizare din ecuația debitului și aria secțiunii udate (Tabelul 5.3).
- coeficienții de dispersie au fost calculați utilizând formula empirică propusă de McQuivey și Keefer (1974), iar rezultatele sunt prezentate în Tabelul 5.3:

Tabelul 5.3. Valorile parametrilor luați în considerare pentru modelare

Secțiunea de monitorizare	Viteza apei [m/s]	Coeficientul de dispersie longitudinală, D [m^2/s]
S_0	0.5590	4.4467
S_1	0.5067	4.4467
S_2	0.4606	4.4467
S_3	0.3898	4.4467
S_4	0.3753	4.4467

Calibrarea modelului constă în compararea datelor obținute experimental cu cele calculate conform modelului propus mai sus. Astfel, în Fig. 5.5. se observă că valorile concentrațiilor de azotați calculate cu ajutorul modelului sunt corelate destul de bine cu datele obținute experimental.

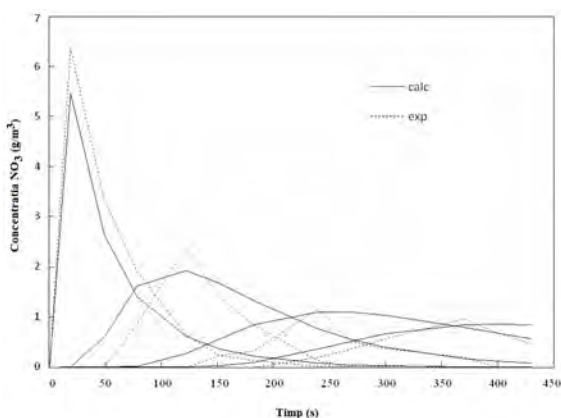


Fig. 5.5. Datele experimentale (linie punctată - exp) versus date simulate (linie continuă - calc) în fiecare secțiune de monitorizare

5.4. Modelarea dispersiei poluanților (azotați) în apa râului Bahlui cu ajutorul programului Mike 11

În acest subcapitol s-a urmărit calibrarea modelului de calitate al apei privind dispersia NO_3 pentru râul Bahlui în scopul de a valida rezultatele simulate cu modelul matematic

prezentat anterior, model implementat în cadrul sistemului expert dezvoltat ca suport pentru managementul calității apei în cazul unei poluări accidentale cu azotați. De asemenea o serie de date calculate de modelul hidrodinamic vor fi utilizate în găsirea unor corelații pentru implementarea modelului de dispersie a azotaților în cadrul sistemului expert dezvoltat, care vor fi descrise în capitolul 7.

În studiul de modelare realizat cu ajutorul programului Mike 11, elaborat de Danish Hydraulic Institute au fost utilizate două dintre cele 6 module ale pachetului de programe: modulul hidrodinamic și cel de calitate al apei (modelul de convecție-dispersie).

Modulul hidrodinamic (HD), nucleul sistemului de modelare Mike 11, care folosește ecuațiile Saint Venant pentru simularea scurgerii în râu, este cuplat cu modulul de convecție-dispersie, care permite calcularea concentrației poluanților în timp și spațiu prin rezolvarea ecuației de convecție dispersie în situația unei poluări instantanee.

5.4.1. Realizarea rețelei râului Bahlui

Au fost definite puncte ce reprezintă geometria râului Bahlui prin introducerea de coordonate spațiale corespunzătoare tronsonului de râu cuprins între podul Trancu (amonte) și Holboca (aval) (Fig. 5.6).



Fig. 5.6. Rețeaua și secțiunile transversale ale râului Bahlui pe tronsonul podul Trancu-Holboca

5.4.7. Rezultatele simulării

Rezultatele simulării hidrodinamice care arată variația debitului și a nivelului în anul 2010 pe tronsonul studiat sunt prezentate în Fig. 5.12.

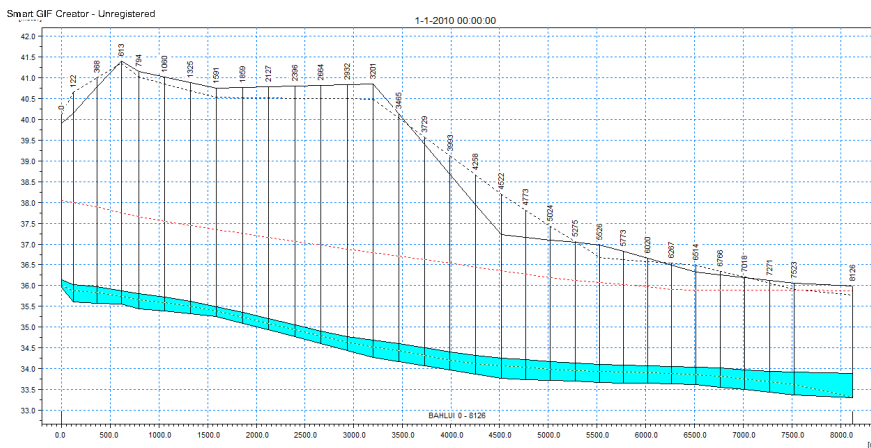


Fig. 5.12. Simularea hidrodinamică a debitului și a nivelului în anul 2010

Considerând un scenariu în care s-ar produce o poluare instantanee cu o concentrație de 6.36 mg/L în direcția podului Trancu, rezultatele obținute în cele trei secțiuni situate în aval față de secțiunea de deversare la distanțe de 50 m de m sunt prezentate în Fig. 5.13.

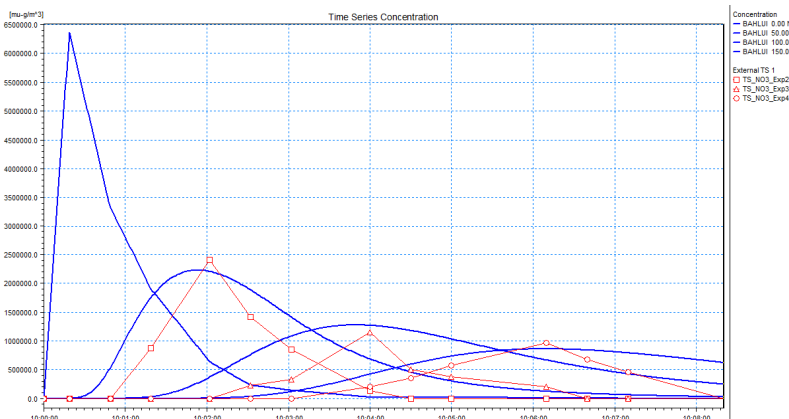


Fig. 5.13. Simularea dispersiei concentrației de azotați dată de Mike 11 (linia albastră) și obținute experimental (linia roșie) în secțiunile de monitorizare (50 m – pătrat, 100 m- triunghi, 150 m - cerc)

Capitolul 6. Sistem multicomutațional pentru determinarea Cr(III)

Obiectivul acestui studiu este de a combina avantajele metodei multicomuționale cu sistemul de detecție de chemiluminescență pentru determinarea Cr(III) din probele de apă de

suprafață, ca urmare a depășirilor concentrațiilor observate în urma studiului de monitorizare efectuat. Metoda este bazată reacția de chemiluminescență a luminolului cu apa oxigenată în mediu alcalin, utilizând ionii de Cr(III) ca și catalizatori.

6.2. Echipamente

În prezenta lucrare experimentele au fost realizate utilizând un sistem multicomutațional format din următoarele componente (Fig. 6.1): - două valve (V1 pentru introducerea luminolului; V2 pentru introducerea probei (Cr(III))); - fotomultiplicator (PMT) - detector; - pompa peristaltică (PP); - dispozitiv (KSP) cuplat la calculator destinat controlului întregului sistem.

Pentru studiul interferențelor unor cationi asupra semnalului de chemiluminescență a fost utilizat același sistem descris mai sus, dar în plus a fost adăugată o a treia electrovalvă pentru introducerea cationilor (Fig. 6.3).

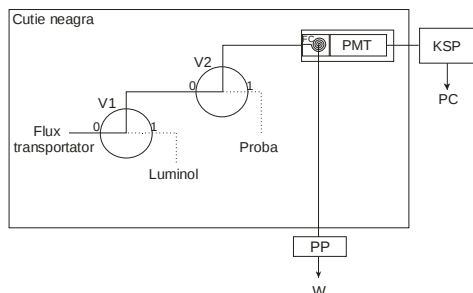


Fig. 6.1. Schema sistemului multicomutațional: V1, V2 – electrovalve; FC – celula de curgere; PMT – fotomultiplicator; PP – pompa peristaltică; W – reziduu; KSP – dispozitiv electronic controlat de PC (computer); funcționarea valvelor conform programului optimizat: $V1=0,5*(0,1,0,1),0,1$; $V2=6,1,5$

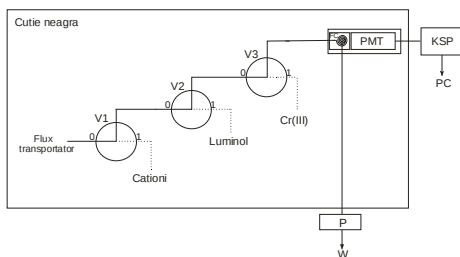


Fig. 6.3. Schema sistemului multicomutațional pentru studiul influenței unor cationi asupra semnalului de CL: V1, V2, V3 – electrovalve; FC – celula de curgere; PMT – fotomultiplicator; PP – pompa peristaltică; W – reziduu; KSP – dispozitiv electronic controlat de PC (computer); funcționarea valvelor conform programului optimizat: $V1=0,1$; $V2=1,5*(0,1,0,1),0,1$; $V3=7,1,5$

6.3. Stabilirea celor mai favorabile condiții experimentale

6.3.1. Influența debitului asupra semnalului de chemiluminescență (CL)

Influența debitului asupra semnalului de CL a fost investigat în domeniul 0.81-8.61 mL/min, corespunzător procentajului vitezei maxime a pompei peristaltice (48 rot/min), care a fost variat între 10 și 100 % din cadrul programului. Viteza optimă la care semnalul de chemiluminescență a fost cel mai puternic a fost de 60%, corespunzătoare unui debit de 5.19 mL/min, iar în continuare a fost folosit acest debit în cadrul experimentelor (Fig. 6.5).

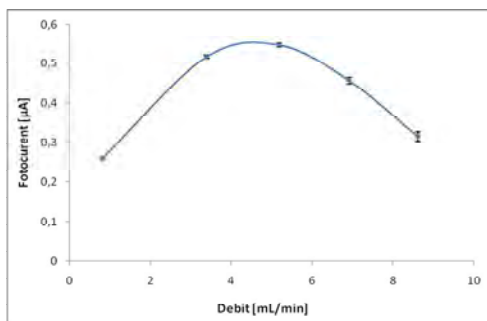


Fig. 6.5. Influența debitului asupra semnalului de CL. Fluxul transportator: H_2O_2 10^{-2} M, V1: luminol 10^{-3} M în soluție tampon (pH = 10), V2: Cr(III) 30 $\mu\text{g/L}$; tensiunea PMT: 1200 V; fiecare punct reprezintă o medie a patru determinări $\pm$ SD (deviația standard)

6.3.2. Influența volumului de luminol asupra semnalului de chemiluminiscentă

Influența volumului de luminol asupra semnalului de chemiluminiscentă a fost studiată în intervalul cuprins între 0.043 - 0.084 mL (Fig. 6.6).

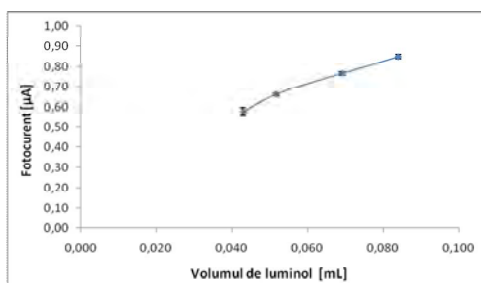


Fig. 6.6. Influența volumului de luminol asupra semnalului de chemiluminiscentă: Fluxul transportator: H_2O_2 10^{-2} M, V1: luminol 10^{-3} M în soluție tampon (pH = 10), V2: Cr(III) 30 $\mu\text{g/L}$; tensiunea PMT: 1200 V; fiecare punct reprezintă o medie a patru determinări $\pm$ SD (deviația standard)

Ca un compromis, pentru următoarele experimente volumul optim de luminol utilizat a fost de 0.052 mL. Acest volum corespunde unui timp de funcționare a electrovalvei V1 egal cu 0.6 s (de 6 ori 0.1 s: $V1 = 0,5 \cdot (0,1, 0,1), 0,1$).

6.3.3. Influența volumului de probă (Cr(III)) asupra semnalului de chemiluminiscentă

Influența volumului de probă (Cr(III) 30 $\mu\text{g/L}$) asupra semnalului de chemiluminiscentă a fost studiată în domeniul 0.04 – 0.26 mL (Fig. 6.7).

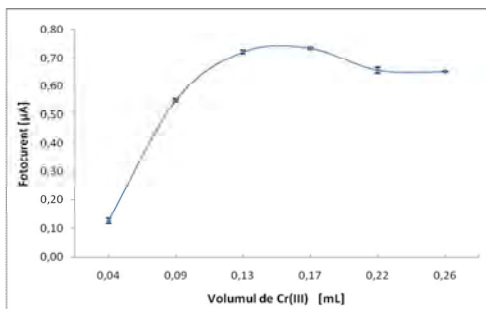


Fig. 6.7. Influența volumului de probă (Cr(III)) asupra semnalului de chemiluminescență: Fluxul transportator: H_2O_2 10^{-2} M, V1: luminol 10^{-3} M în soluție tampon (pH = 10): 0.052 mL, V2: Cr(III) 30 $\mu\text{g/L}$; tensiunea PMT: 1200 V; fiecare punct reprezintă o medie a patru determinări $\pm$ SD (deviația standard)

În urma rezultatelor obținute s-a observat că semnalul maxim de chemiluminescență s-a obținut la un volum de Cr(III) de 0.13 mL, acesta fiind volumul optim folosit pentru următoarele experimente.

6.3.4. Influența concentrației de EDTA asupra semnalului de chemiluminescență

Influența concentrației de EDTA asupra semnalului de chemiluminescență s-a investigat prin utilizarea unor concentrații de EDTA cuprinse între 10^{-2} – 10^{-6} M în amestec cu H_2O_2 10^{-2} M (fluxul transportator). S-a observat că semnalul de chemiluminescență a scăzut semnificativ odată cu creșterea concentrației de EDTA peste 10^{-4} M (Fig. 6.8).

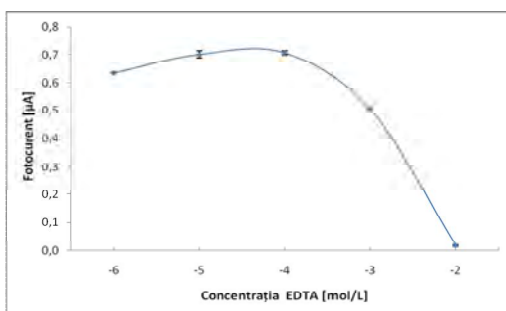


Fig. 6.8. Influența concentrației de EDTA asupra semnalului de chemiluminescență: Fluxul transportator: H_2O_2 10^{-2} M + EDTA (10^{-6} – 10^{-2} M), V1: luminol 10^{-3} M în soluție tampon (pH = 10): 0.052 mL, V2: Cr(III) 30 $\mu\text{g/L}$: 0.13 mL; tensiunea PMT: 1200 V; fiecare punct reprezintă o medie a patru determinări $\pm$ SD (deviația standard)

Astfel, concentrația de EDTA în amestec cu H_2O_2 10^{-2} M care nu influențează semnalul de chemiluminescență și la care semnalul obținut este maxim este de 10^{-4} M, această

concentrație fiind suficientă pentru selectivitatea metodei. Pentru introducerea luminolului 10^{-3} M și a Cr(III) 30 $\mu\text{g/L}$ a fost folosit programul optimizat al valvelor V1 și V2 ($V1 = 0,5 \cdot (0,1, 0,1), 0,1$; $V2 = 6, 1,5$).

6.3.5.7. Studiul eliminării interferențelor

Utilizând diferite domenii de concentrație a 7 cationi (Co(II): 0.5 – 40 $\mu\text{g/L}$, Ni(II): 0.005 – 15 mg/L, Cu(II): 0.02 – 3 mg/L, Zn(II): 0.1 – 20 mg/L, Fe(III): 1 – 5 mg/L, Fe(II): 0.1 – 5 mg/L, Pb(II): 0.01 – 20 mg/L), s-a studiat influența acestora asupra semnalului de chemiluminiscență în prezență de EDTA 10^{-4} M (agent de mascare) în amestec cu H_2O_2 10^{-2} M în vederea găsirii concentrației care nu influențează semnalul de chemiluminiscență mai mult de 10% față de valoarea probei martor. Limita de toleranță obținută pentru fiecare cation analizat este prezentată în Tabelul 6.6.

Tabelul 6.6. Limita de toleranță a interferențelor asupra semnalului de chemiluminiscență

Cationi	Co(II)	Ni(II)	Cu(II)	Zn(II)	Fe(III)	Pb(II)	Fe(II)
Limita de toleranță	40 $\mu\text{g/L}$	13 mg/L	3 mg/L	13 mg/L	2 mg/L	20 mg/L	2 mg/L
Eroare [%]	10.63	(-)10.31	7.51	(-)6.22	(-)5.75	10.61	8.03

Mentținându-se aceleași condiții de lucru a fost de asemenea investigată influența unor amestecuri cu aceeași cationi metalici la diferite concentrații, asupra semnalului de CL (Tabelul 6.7).

Tabelul 6.7. Amestecuri de cationi cu concentrații corespunzătoare limitelor claselor de calitate prevăzute pentru apele de suprafață conform Normativului 161/2006

	class I	class II	class III	class IV	class IV
Amestecuri de cationi	Cr(III): 20 $\mu\text{g/L}$ Cu(II): 20 $\mu\text{g/L}$ Zn(II): 100 $\mu\text{g/L}$ Co(II): 10 $\mu\text{g/L}$ Pb(II): 5 $\mu\text{g/L}$ Fe(III): 0.3 mg/L Ni(II): 10 $\mu\text{g/L}$	Cr(III): 20 $\mu\text{g/L}$ Cu(II): 30 $\mu\text{g/L}$ Zn(II): 200 $\mu\text{g/L}$ Co(II): 20 $\mu\text{g/L}$ Pb(II): 10 $\mu\text{g/L}$ Fe(III): 0.5 mg/L Ni(II): 25 $\mu\text{g/L}$	Cr(III): 20 $\mu\text{g/L}$ Cu(II): 50 $\mu\text{g/L}$ Zn(II): 500 $\mu\text{g/L}$ Co(II): 50 $\mu\text{g/L}$ Pb(II): 25 $\mu\text{g/L}$ Fe(III): 1 mg/L Ni(II): 50 $\mu\text{g/L}$	Cr(III): 20 $\mu\text{g/L}$ Cu(II): 100 $\mu\text{g/L}$ Zn(II): 1000 $\mu\text{g/L}$ Co(II): 100 $\mu\text{g/L}$ Pb(II): 50 $\mu\text{g/L}$ Fe(III): 2 mg/L Ni(II): 100 $\mu\text{g/L}$	Cr(III): 20 $\mu\text{g/L}$ Cu(II): 100 $\mu\text{g/L}$ Zn(II): 1000 $\mu\text{g/L}$ Co(II): 40 $\mu\text{g/L}$ Pb(II): 50 $\mu\text{g/L}$ Fe(III): 2 mg/L Ni(II): 100 $\mu\text{g/L}$
Eroare [%]	6.07	8.03	13.51	17.58	0.83

Amestecurile au fost pregătite luând în considerare valorile limită ale concentrațiilor din fiecare clasă de calitate impuse de Normativul 161/2006 pentru fiecare cation considerat.

6.3.6. Determinarea performanțelor analitice: curba de calibrare și limita de detecție

Într-o lucrare recentă Koronkiewicz și Sobczuk au pregătit curba de calibrare pentru determinarea Cr(III) ca o reprezentare grafică a logaritmului înălțimii peak-urilor în funcție de logaritmul concentrației de Cr(III), întrucât semnalul de chemiluminescență nu a fost liniar proporțional cu concentrația Cr(III).

În prezenta lucrare intensitățile de chemiluminescență obținute au fost proporțional liniare cu concentrațiile standardelor de Cr(III). Astfel, în condițiile experimentale optimizate, s-a obținut un domeniu liniar pentru determinarea Cr(III) cuprins între 1 – 70 $\mu\text{g/L}$ (Fig. 6.16). Ecuația de regresie pentru curba de calibrare a fost: $I = 0.030 \cdot C_{\text{Cr}} - 0.056$, cu un coeficient de corelație $R^2 = 0.993$ și o limită de detecție de 0.06 $\mu\text{g/L}$, calculată ca fiind concentrația de Cr(III) care produce un semnal analitic egal cu de trei ori deviația standard a probei martor, raportată la panta curbei de calibrare.

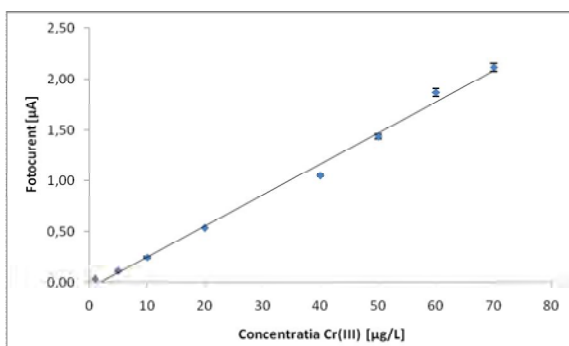


Fig. 6.16. Curba de calibrare pentru determinarea Cr(III). Condiții experimentale: Fluxul transportator: H_2O_2 10^{-2} M + EDTA 10^{-4} M, V1: luminol 10^{-3} M în soluție tampon (pH = 10): 0.052 mL, V3: diferite concentrații de Cr(III): 0.13 mL; debit: 5.19 mL/min; tensiunea PMT: 1200 V; fiecare punct reprezintă o medie a patru determinări $\pm$ SD (deviația standard)

Viteza de eșantionare a fost de 120 probe/h, cu un consum mic de reactivi (mL/pick): luminol 0.052 mL; H_2O_2 + EDTA 2.41 mL; proba 0.13 mL.

Capitolul 7. Dezvoltarea unui sistem expert de monitorizare, evaluare a calității și gestionarea resurselor de apă. Studiu de caz: râul Bahlui

7.1. Necesitatea unui sistem expert în România

Multe râuri urbane din România au fost poluate a urmare a scurgerilor de pe uscat din surse punctiforme (menajere, industriale) sau surse difuze (îngrășăminte utilizate în agricultură, pesticide utilizate pentru combaterea dăunătorilor). Poluările accidentale au avut loc de multe ori, și uneori, identificarea poluanților de apă și a poluatorilor nu a fost posibilă, deoarece probele de apă nu au putut fi obținute în timp util (Benchea și colab., 2010).

Este evident că un astfel de sistem are cerere pe piață (Benchea și colab. 2010), nu numai datorită aspectelor inovative, dar și din punct de vedere al respectării legislației, datorită creșterii necesității monitorizării indicatorilor de calitate a apelor, conform directivelor europene, care au stabilit un cadru comunitar de acțiune în domeniul politicii apei și a stabilit obiectivele pentru a preveni deteriorarea stării tuturor apelor europene, interioare și de coastă, pentru a asigura realizarea și menținerea stării bune a acestora până în anul 2015 (Fig. 7.1) (Directiva Cadru, 2000).

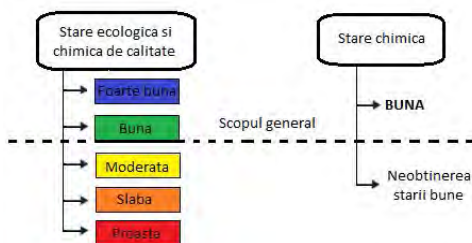


Fig. 7.1. Clasificarea calității apei conform Directivei Cadru a Apei, 2000/60/CE

7.2. Arhitectura sistemului expert de monitorizare

Sistemul expert realizat a fost proiectat pentru a fi amplasat în secțiunea Stația hidrometrică Iași, având o funcție multiplă de control, clasificare, interpretare și anticipare. Sistemul inovativ de monitorizare dezvoltat se referă la un echipament de monitorizare on-line prevăzut cu un sistem expert de prelucrare a valorilor indicatorilor principali de calitate în timp real în vederea luării unor decizii privind gestionarea corespunzătoare a resurselor de apă (Fig. 7.2).

Principalele task-uri pe care le îndeplinește sistemul expert dezvoltat sunt următoarele:

- evaluarea calității apei râului Bahlui pe tronsonul monitorizat din punct de vedere a indicatorilor monitorizați, validarea statistică a măsurătorilor realizate și calcularea

unui indice de calitate pe baza mediei ponderate a valorilor determinate pentru fiecare indicator, acordându-i-se o pondere în funcție gradul de importanță a acestuia;

- avertizare și respectiv alarmare în cazul depășirii limitelor indicatorilor de calitate monitorizați;
- simularea profilului concentrației în funcție de timp și spațiu a indicatorului depășit (studiu realizat pentru azotați);
- informarea operatorului și a autorităților din domeniu printr-un mesaj în cazul nefuncționării unei componente a sistemului expert sau în situația depășirii limitelor admisibile a unui indicator.

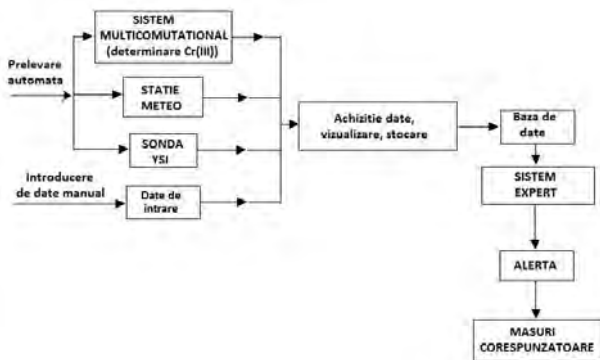


Fig. 7.2. Schema bloc a sistemului inovativ de monitorizare

Contribuția potențială a constat în elaborarea, proiectarea și realizarea unui sistem automat de monitorizare (Fig. 7.3), ce cuprinde:

- o celulă de curgere atașată sondei YSI (prevăzută cu șase senzori) prin care apa este trecută în flux continuu după ce trece printr-un sistem de filtre mecanice, care au rolul de a preveni colmatarea senzorilor cu impurități mecanice (nămol, nisip);
- un sistem multicomutațional pentru determinarea Cr(III), care este conectat la proba de apă vehiculată spre celulă de curgere prin intermediul valvei electromagnetice V2, destinată aspirării probei;
- o stație meteo care transmite date meteorologice către un receptor, unde sunt stocate, iar apoi sunt preluate din 15 în 15 minute de către sistemul expert din ultima oră din momentul în care încep măsurătorile.

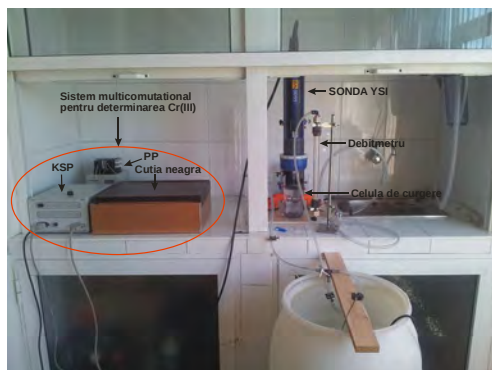


Fig. 7.3. Sistemul dezvoltat pentru realizarea monitorizării automate (PP – pompă peristaltică; KSP – dispozitiv de control cuplat la PC)

Apa este vehiculată cu ajutorul unui sistem de pompare, prevăzut cu o pompă submersibilă cu vibrații, realizată dintr-un material inert chimic. Pompa se termină cu un sorb special conceput pentru a preveni intrarea particulelor grosiere în pompă, urmată de un filtru mecanic ce previne intrarea particulelor cu dimensiuni mai mari de 0.1 mm în sistemul de analiză.



Fig. 7.4. Pompa submersibilă



Fig. 7.5. Filtru mecanic

Atât sonda cât și sistemul pentru determinarea Cr(III) și stația meteo sunt programate să funcționeze pentru analiza apei din 8 în 8 ore, într-un interval determinant de timp necesar pentru obținerea unei baze de date suficiente pentru evaluarea fizico-chimică a indicatorilor studiați, precum și pentru identificarea surselor de poluare sau surprinderea unor poluări accidentale.

7.2.1. Descrierea componentelor sistemului de monitorizare automată a calității apelor de suprafață

Sistemul de monitorizare a fost astfel proiectat încât să măsoare o gamă cât mai largă de indicatori, cu costuri minime de investiție și exploatare. Astfel, sistemul include traductoare clasice destinate analizei apelor de suprafață (pH, conductivitate, turbiditate, oxigen dizolvat, azotați, cloruri), cât și un sistem inovativ de analiză în flux a ionilor de Cr(III), evitând interferența altor ioni (Fig. 7.6). De asemenea sistemul este prevăzut cu o stație meteo care transmite date hidro-meteo către un receptor. Pentru comunicarea celor trei subsisteme cu calculatorul a fost dezvoltată o placă de bază în care este inclus și un modul GSM, această interfață fiind special concepută pentru a cupla toate cele trei subsisteme, care prezintă modalități diferite de comunicare (sonda YSI: comunicare RS-232, sistem multicomutațional: comunicare serială, stația meteo: comunicare prin USB).

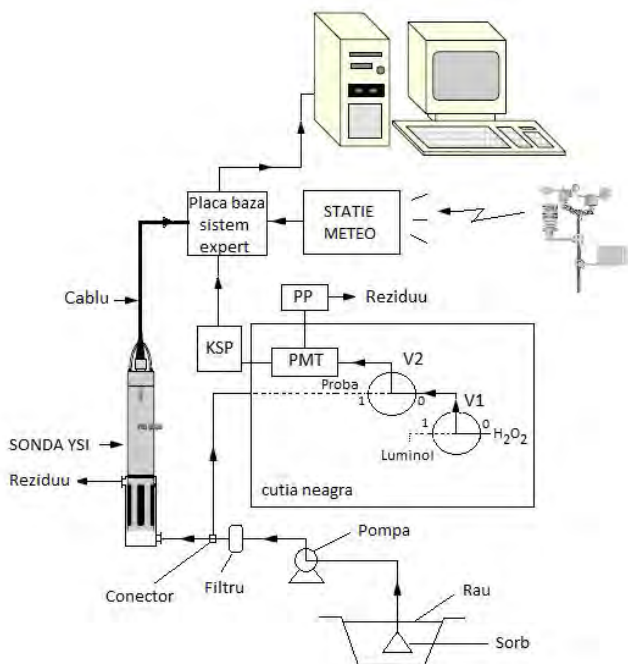


Fig. 7.6. Structura principală a sistemului de monitorizare automată a calității apelor de suprafață

7.2.1.1. Stația meteo WS1080, Velleman

În cadrul sistemului expert dezvoltat a fost utilizată o stație meteo cu touchscreen și interfață PC, model WS1080, Velleman (Fig. 7.7), care are posibilitatea de a măsura următorii parametri:

- ✓ Data și ora
- ✓ Umiditatea exterioară (%)
- ✓ Temperatura exterioară (°C)
- ✓ Presiunea absolută (hPa)
- ✓ Viteza vântului (m/s)
- ✓ Cantitatea de precipitații în 24 de ore (mm)



a)



b)

Fig. 7.7. Stația meteo Velleman și specificațiile acesteia
a) unitatea meteo (exterior), b) receptor (interior)

Componentele stației meteo (Fig. 7.8) sunt: 1. pluviometru; 2. anemometru; 3. girueta; 4. unitate termo-higrometrică prevăzută cu conectori pentru traductorii 1, 2 și 3 și sistem de transmisie radio a semnalelor senzoriale corespunzătoare.

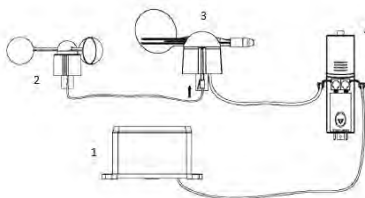


Fig. 7.8. Componentele stației meteo

Când se pornește sistemul automat de monitorizare, în momentul achiziției datelor de la stația meteo se va apela aplicația EasyWeather, care va deschide fereastra principală (Record→History→datele din ultima oră), prezentată în figura de mai jos (Fig. 7.10).

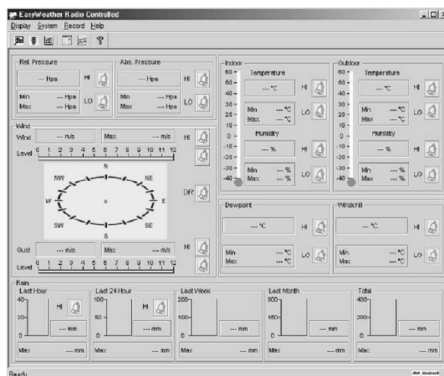


Fig. 7.10. Fereastra principală deschisă ca urmare a rulării aplicației EasyWeather

7.2.1.2. Sonda multi-parametru YSI 6600 V2-2

În cadrul acestei lucrări s-a utilizat sonda multiparametru seria 6 YSI 6600 V2-2 pentru monitorizarea automată a indicatorilor de calitate a apei. Sensorii de care dispune sonda sunt: pH, conductivitate/temperatură, turbiditate, oxigen dizolvat, azotați, cloruri.



Fig. 7.11. Sonda YSI 6600 V2 multi-parametru prevăzută cu senzor pentru temperatură și conductivitate și cinci senzori adiționali pentru monitorizarea calității apei

Specificații:

- Mediu: ape naturale, apă de mare sau ape poluate
- Temperatura de operare: -5 - +50 °C
- Temperatura de stocare: -10 - +60 °C
- Comunicații: RS-232, SDI-12
- Software: EcoWatch
- Diametru: 8,9 cm
- Lungime (fără adâncime): 49.8cm
- Greutate: (3.18 kg) (baterii instalate, cu adâncime)
- Putere internă: 8 C-baterii alcaline
- Alimentare externă: 12 VDC
- baterie internă și memorie de lungă durată, analize nesupravegheate
- Toți senzorii pot fi înlocuiți, iar senzorii optici au sistem de autocurățare

7.2.1.3. Sistem multicomutațional pentru determinarea Cr(III)

S-au combinat avantajele metodei multicomuționale cu sistemul de detecție de chemiluminescență pentru determinarea Cr(III) din probe de apă de suprafață, în scopul de a fi cuplat cu sistemul expert de monitorizare dezvoltat (sistem prezentat în capitolul 6) (Fig. 7.18).

Metoda este bazată pe reacția de chemiluminescență a luminolului cu apa oxigenată în mediu alcalin, utilizând ioni de Cr(III) ca și catalizatori.

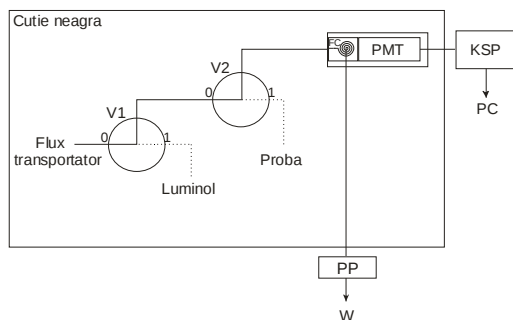


Fig. 7.18. Schema sistemului multicomutațional

7.3. Indicatorii monitorizați de sistemul expert

Temperatura apei (°C)	Salinitate (g/L)
Conductivitatea specifică (mS/cm)	Reziduu fix (mg/L)
pH (unități de pH)	Cr(III) (μg/L)
Cloruri (mg/L)	Umiditatea externă (%)
Azotați (mg/L)	Temperatura externă (°C)
Turbiditate (NTU)	Presiunea absolută (hPa)
Oxigen dizolvat (mg/L)	Viteza vântului (km/h)
CBO ₅ (mg O ₂ /L)	Precipitații în 24 de ore (mm)
TDS (mg/L)	

Dintre cei 17 indicatori monitorizați 14 sunt determinați direct prin măsurători, iar 3 sunt determinați indirect (CBO₅, salinitate și reziduu fix) prin ecuații de corelație găsite experimental (sau preluate din literatura de specialitate), care se bazează pe indicatorii măsurați direct de către sistemul expert (salinitate și reziduu fix calculați pe baza conductivității specifice și CBO₅ calculat pe baza oxigenului dizolvat).

7.3.4. Calcularea indicelui global de calitate pentru apa râului Bahlui în secțiunea Stația hidrometrică Iași

Pentru calculul indicelui de calitate a apei râului Bahlui în secțiunea în care se realizează monitorizarea automată au fost considerați nouă parametri fizico-chimici (Tabelul 7.4), care sunt măsurați direct de sistemul automat sau indirect (CBO₅, reziduu fix).

Tabelul 7.4. Indicatorii fizico-chimici considerați pentru calculul indicelui de calitate

Indicator	Unitate de măsură	Coefficient de ponderare
Temperatura apei	°C	0.10
pH	unități de pH	0.11
Oxigen dizolvat	mg O ₂ /L	0.17
CBO₅	mg O ₂ /L	0.11
Azotați	mg NO ₃ ⁻/L	0.10
Turbiditate	NTU	0.08
Reziduu fix	mg/L	0.07
Cloruri	mg/L	0.05
Cr(III)	μg/L	0.21

Modelul care a stat la baza calculului acestui indice a fost cel dezvoltat de Fundația Națională de Salubritate (NSF) a Statelor Unite. Pe baza acestui model, Brian Oram a dezvoltat în conformitate cu Field Manual for Water Quality Monitoring un sistem on-line pentru calculul acestui indice. Acesta ia în considerare următorii indicatori: oxigen dizolvat, coliformi fecali, pH-ul, consumul biochimic de oxigen (CBO₅), temperatură, fosfat total, nitrați, turbiditate și solide totale în suspensie. Astfel, valorile măsurate pentru fiecare parametru sunt convertite în indici ce corespund unor intervale de calitate cuprinse între 0-100. În prezentul studiu determinarea indicelui de calitate a fost realizat într-un mod original (îmbinarea limitelor stabilite prin legislația românească cu limitele stabilite în conformitate cu cele prezentate în Field Manual for Water Quality Monitoring), ținând cont de încadrarea indicatorilor considerați în clase de calitate (normalizarea acestora), care permite calculul acestuia pe baza mediei ponderate. Acest fapt a fost impus întrucât legislația românească nu prevede limite pentru toți indicatorii pe care metodologia indicelui global îi recomandă, iar sistemul automat de monitorizare îi poate măsura (Tabelul 7.5). În acest sens a fost utilizat calculatorul online (<http://www.water-research.net/watrqualindex/index.htm>) pentru a stabili valorile limită ale claselor de calitate corespunzătoare indicatorilor considerați (temperatură, pH și turbiditate).

Tabelul 7.5. Limitele indicatorilor de calitate fizico-chimici considerați în sistemul expert

Nr.	Indicatorul de calitate	U/M	Clasa de calitate				
			I	II	III	IV	V
1.	Temperatură*	°C	1	6	10	20	>20
2.	pH*	unități de pH	7.13	6.48	5.86	4.97	2
			7.82	8.41	8.98	9.77	12
3.	Oxigen dizolvat**	mg O ₂ /L	9	7	5	4	>4
4.	CBO ₅ **	mg O ₂ /L	3	5	7	20	>20
5.	Azotați (NO ₃ ⁻)**	mg NO ₃ ⁻/L	4.4	13.3	24.8	49.6	>49.6
6.	Turbiditate*	NTU	4	14	35	81	>81
7.	Reziduu fix**	mg/L	500	750	1000	1300	>1300
8.	Cloruri (Cl⁻)**	mg/L	25	50	250	300	>300
9.	Crom total (Cr ³⁺ + Cr ⁶⁺)**	μg/L	25	50	100	250	>250

*limite calculate în conformitate cu Field Manual for Water Quality Monitoring cu ajutorul sistemului on-line (<http://www.water-research.net/watrqualindex/index.htm>), ** limite prevăzute de Normativul 161/2006

În calcularea indicelui nu s-a luat în considerare indicatorul microbiologic coliformi totali, deoarece acesta se monitorizează doar pentru apa destinată potabilizării. De aceea, acest parametru a fost înlocuit printr-un alt parametru pe care sistemul expert de monitorizare îl măsoară și anume: Cr(III). În mod similar s-a procedat pentru indicatorul reprezentat prin fosfor total, care a fost înlocuit prin indicatorul cloruri. De asemenea, indicatorul solide totale în suspensie a fost înlocuit prin indicatorul reziduu fix.

După încadrarea fiecărui indicator în clase de calitate, conform limitelor descrise în Tabelul 7.5, calculul indicelui de calitate se va face pe baza mediei aritmetice ponderate, în care fiecărui indicator i s-a acordat o pondere, în funcție de gradul de importanță a acestuia (Tabelul 7.4).

7.4. Organizarea matricei de modelare a dispersiei concentrației de azotați în sistemul expert dezvoltat

Tronsonul de râu pentru care se va face modelarea dispersiei concentrației de azotați în situația depășirii limitei admisibile a fost considerat între secțiunea în care se face monitorizarea automată (secțiunea de referință-Stația hidrometrică Iași) și secțiunea din direcția podului Holboca (Fig. 7.22).

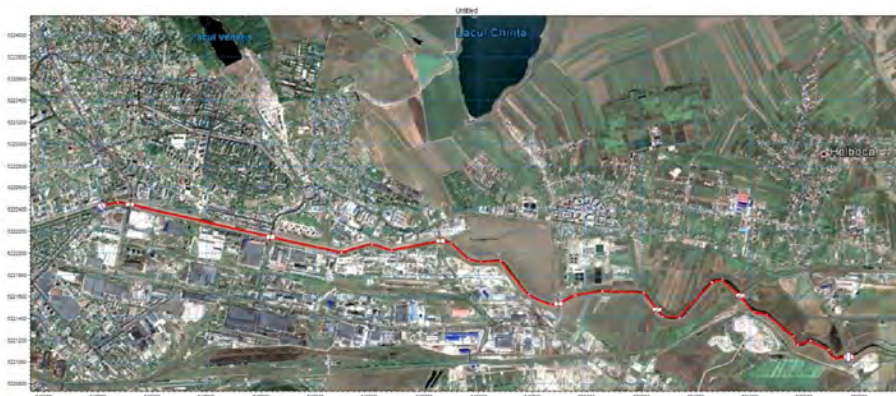


Fig. 7.22. Rețeaua râului definită între secțiunea de referință (Stația hidrometrică Iași) și podul Holboca

Pentru organizarea matricei de modelare a dispersiei concentrației de azotați au fost stabilite o serie de *date de intrare*:

- s-au stabilit secțiunile situate în aval de secțiunea de referință (Stația hidrometrică Iași) (Tabelul 7.6) în care se vor calcula concentrațiile de azotați în cazul alarmării

dată de sistem pentru depășirea concentrației de azotați peste o valoare admisibilă în secțiunea de referință;

Tabelul 7.6 Secțiunile considerate pentru modelarea dispersiei concentrației de azotați cu ajutorul sistemului expert

Secțiuni (modele)	Distanțe totale față de secțiunea de referință (SM1) [m]	Distanțe meandrate [m]
Stația hidrometrie Iași (SM ₁)	0	0
Pod Tudor Vladimirescu (SM ₂)	117,32	235,00
Pod Metalurgiei (SM ₃)	1475,80	1675,00
Pod Sf. Ioan (SM ₄)	3038,64	3275,00
Punte (SM ₅)	4301,26	4575,00
Pod CFR (SM ₆)	6010,78	6605,00
Pod Holboca (SM ₇)	7151,08	8080,00

- s-a stabilit o secțiune virtuală în amonte de secțiunea de referință la o distanță foarte mică (0,05 m) față de aceasta pentru a se calcula cantitatea de poluant (ioni azotați) corespunzătoare concentrației măsurate în secțiunea de referință. Calculul masei de poluant care se va lua în considerare pentru toate secțiunile rezultă din ecuația dispersiei conform ecuației (7.4):

$$M = C_1 A_0 \sqrt{4\pi t_0 D_0} e^{\frac{(x_0 - V_0 t_0)^2}{4D_0 t_0}} \quad (7.4)$$

în care: M [g] – masa de poluant (ioni azotați) care se deversează virtual în amonte față de secțiunea de referință; C₁ [mg/L] – concentrația măsurată în secțiunea de referință.

Datorită distanței foarte mici a secțiunii virtuale față de secțiunea de referință, considerăm ca ipoteza simplificatoare, faptul că aria secțiunii (S₀) în care se calculează fictiv masa, viteza și coeficientul de dispersie sunt identice cu cele din secțiunea de referință.

Astfel A₀=A₁, D₀=D₁, V₀=V₁.

Timul se calculează considerând spațiul x₀ = 0.05 m, iar viteza aceeași cu cea din secțiunea de referință. Timul de parcurgere de la secțiunea S₀ la secțiunea de referință (S₁) se poate scrie conform ecuației (7.5):

$$t_0 = \frac{x_0}{V_0} \quad (7.5)$$

- au fost stabilite distanțele dintre secțiuni considerând secțiunea de referință zero în două moduri:
 1. față de secțiunea de referință au fost realizate măsurători pe teren în urma cărora s-au obținut distanțele ținând cont de meandrarea râului (distanțe meandrate utilizate în calculul timpului de parcurgere a fiecărui subtrason considerat);
 2. au fost determinate distanțele subtrasonelor față de secțiunea de referință, utilizând datele cadastrale referitoare la profilul râului (utilizate în calculul concentrației poluantului în fiecare secțiune) (Tabelul 7.6);
- a fost calculată panta totală a tronsonului de râu considerat (Tabelul 7.7);

Tabelul 7.7. Calculul pantei totale

Secțiuni	Distanțe între secțiuni [m]	Cotă punct inferior	Cotă punct superior	Panta	Cădere nivel
SM1 – SM2	117,32	34,73	35,56	-0,00707	-0,83
SM2 – SM3	1358,48	35,56	35,26	0,00022	0,30
SM3 – SM4	1562,83	35,26	34,27	0,00063	0,99
SM4 – SM5	1262,63	34,27	33,76	0,00040	0,51
SM5 – SM6	1709,52	33,76	33,62	0,00008	0,14
SM6 – SM7	1140,30	33,62	32,83	0,00069	0,79
Total	7151,08	-	-	0,0002657	1,9

- a fost determinată concentrația poluantului (azotați) cu ajutorul sistemului expert în secțiunea de referință;
- a fost determinată viteza medie de curgere a apei determinată cu ajutorul unei moriște hidrometrice deplasate în diferite puncte ale secțiunii de referință.

Pe baza datelor de intrare (mai sus menționate), în continuare se vor calcula (conform metodologiei prezentate) pentru fiecare secțiune considerată o serie de parametri necesari în procesul de modelare a dispersiei poluantului: nivelul, aria, debitul, viteza, timpul de parcurgere a fiecărui subtrason creat prin definirea secțiunilor și în final coeficientul de dispersie.

Pe baza rezultatelor simulării hidrodinamice a curgerii râului Bahlui în anul 2010 pe același tronson (Stația hidro - Holboca), cu ajutorul softului Mike 11 s-au realizat o serie de corelații (prin fitarea datelor reprezentate grafic (Fig. 7.25)) pentru fiecare dintre secțiunile menționate mai sus între viteză și nivelul apei (pentru secțiunea S₁), arie și nivel (pentru fiecare secțiune) și respectiv nivel și debit (pentru secțiunile SM₂-SM₇) (Tabelul 7.8).

Tabelul 7.8. Ecuatii de corelație obținute pentru fiecare secțiune

Secțiuni (modelare)	Ecuatii de corelație	Coeficientul de corelație
Secțiunea SM₁	$h = 2,339V + 1,013$	$R^2 = 0,9970$
	$A = 2,538h^2 + 5,372h - 0,601$	$R^2 = 0,9990$
Secțiunea SM₂	$h = 0,0002Q^3 - 0,0081Q^2 + 0,1686Q + 0,2318$	$R^2 = 0,9934$
	$A = 2,7351h^2 + 9,0556h - 0,0782$	$R^2 = 0,9995$
Secțiunea SM₃	$h = 0,00005Q^3 - 0,00348Q^2 + 0,11540Q + 0,12603$	$R^2 = 0,9970$
	$A = 1,8642h^2 + 16,6501h - 0,0203$	$R^2 = 1,0000$
Secțiunea SM₄	$h = 0,0003Q^3 - 0,0125Q^2 + 0,2014Q + 0,2267$	$R^2 = 0,9973$
	$A = 1,7718h^2 + 11,4833h - 0,6096$	$R^2 = 0,9998$
Secțiunea SM₅	$h = 0,0005Q^3 - 0,0168Q^2 + 0,2322Q + 0,2767$	$R^2 = 0,9940$
	$A = 3,1209h^2 + 7,5576h - 0,1019$	$R^2 = 1,0000$
Secțiunea SM₆	$h = 0,0001Q^3 - 0,0077Q^2 + 0,1551Q + 0,2629$	$R^2 = 0,9714$
	$A = 1,8699h^2 + 19,1143h - 0,0887$	$R^2 = 1,0000$
Secțiunea SM₇	$h = -0,0002Q^2 + 0,0759Q - 0,0127$	$R^2 = 0,9720$
	$A = 2,3722h^2 + 13,2516h - 0,0136$	$R^2 = 0,9976$

Strategia de calcul pentru o parte dintre variabilele mai sus enunțate presupune calcularea nivelului și ariei în prima secțiune, urmată de determinarea debitului considerat mai departe identic pentru fiecare din celelalte secțiuni. Nivelul se va calcula (conform primei ecuații de corelație obținute, (Tabelul 7.8)), folosind viteza medie determinată în această secțiune, iar cu ajutorul valorii acestuia se va calcula aria (conform celei de-a doua ecuație de corelație din secțiunea SM₁).

Se vor calcula apoi nivelurile în următoarele secțiuni cunoscând debitul prin ecuațiile de corelație stabilite anterior, iar acestea vor fi utilizate mai departe în ecuațiile de corelație obținute pentru fiecare secțiune pentru calculul ariilor corespunzătoare. Determinând debitul și aria în fiecare secțiune se va putea calcula viteza conform ecuației (7.6).

$$V_i = \frac{Q}{A_i} \quad (7.6)$$

în care: V_i [m/s] – viteza apei în secțiunea i , i – numărul secțiunii, $i=2\dots7$, Q [m³/s] – debitul apei, A_i – [m²] - aria secțiunii i .

Timpul de parcurgere a fiecărui subtrason se va determina ținând cont de distanța meandrată a fiecărui subtrason și viteza medie dintre viteza determinată în secțiunea curentă și viteza din secțiunea anterioară conform ecuației (7.7):

$$t_i = \frac{x_i}{\frac{V_i + V_{i-1}}{2}} \quad (7.7)$$

unde: t_i [s] – timpul de parcurgere a secțiunii i , x_i [m] - distanța meandrată în secțiunea i , V_i [m/s] - viteza apei în secțiunea i , i – numărul secțiunii, $i=2\dots7$.

Coefficientul de dispersie se va calcula pentru fiecare secțiune în parte cu ajutorul formulei empirice dezvoltată de McQuivey și Keefer conform ecuației (7.8):

$$D_i = 0.058 \frac{h_i V_i}{I} \quad (7.8)$$

unde: D_i [m²/s] – coeficientul de dispersie în secțiunea i , h_i [m] – nivelul apei în secțiunea i , V_i [m/s] – viteza apei în secțiunea i , i – numărul secțiunii, $i=1\dots7$, I [m/m] – panta totală a tronsonului considerat.

Datele de ieșire vor fi concentrațiile de azotați calculate pentru fiecare secțiune considerată cu ajutorul soluției analitice (ecuația (7.9)) a ecuației fundamentale de dispersie convecție pentru transportul de masă în râuri:

$$C_i(x_i, t_i) = \frac{M}{A_i \sqrt{4\pi \cdot t_i \cdot D_i}} \exp\left(-\frac{(x_i - V_i t_i)^2}{4D_i t_i}\right) \quad (7.9)$$

unde: $C_i(x_i, t_i)$ [g/m³] – concentrația poluantului în secțiunea i ; i – numărul secțiunii, $i=1\dots7$; M [g] – masa de poluant deversată virtual în secțiunea 0; x_i [m] – distanța de la secțiunea 1 la secțiunea i ; t_i [s] – timpul la care ajunge poluantul la secțiunea i , măsurat față de momentul deversării în secțiunea de referință (SM₁); V_i [m/s] – viteza apei în secțiunea i ; A_i [m²] – aria secțiunii i ; D_i [m²/s] – coeficientul de dispersie în secțiunea i .

7.5. Algoritmul de funcționare a sistemului expert de monitorizare

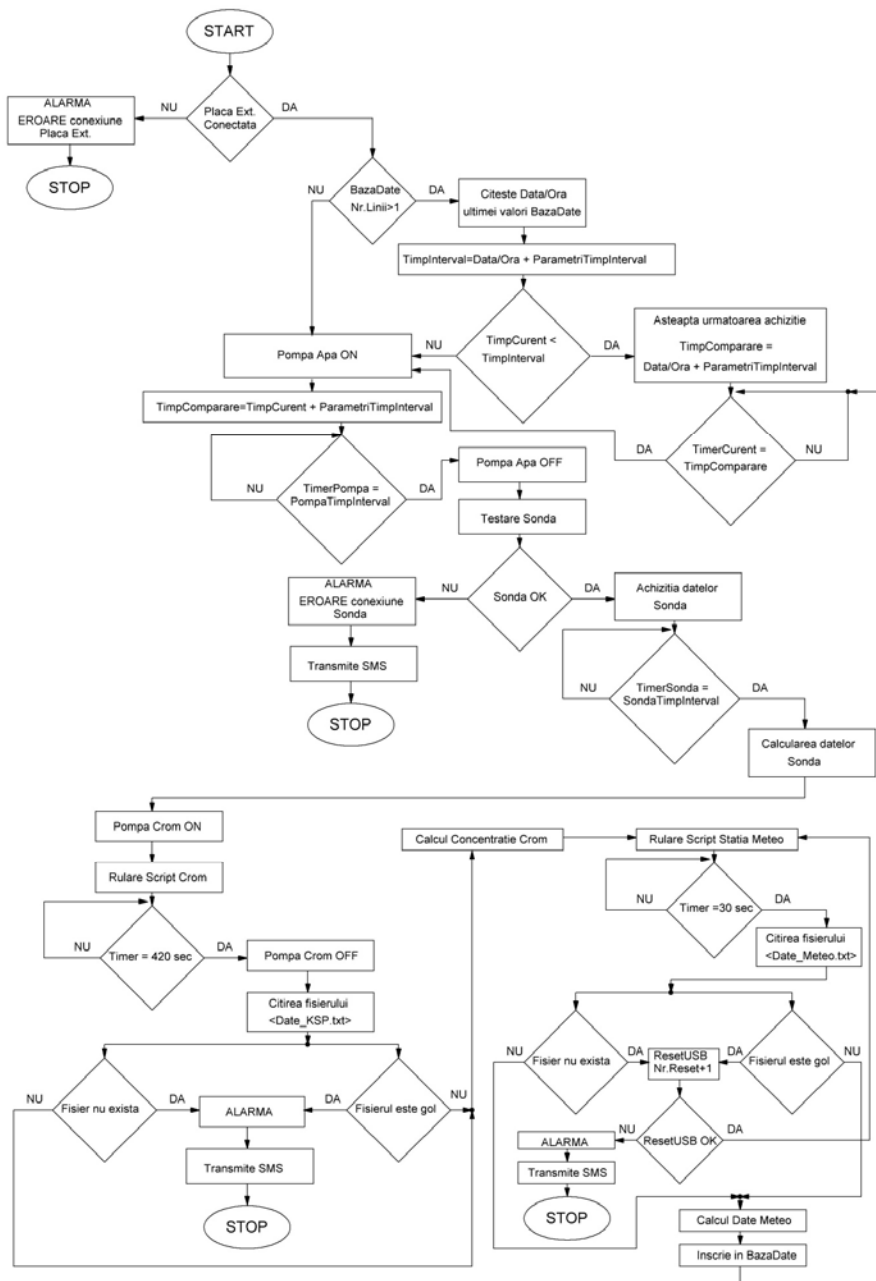


Fig. 7. 26. Schema logică a algoritmului de funcționare a sistemului expert

7.6. Meniul programului de monitorizare

Acesta cuprinde o fereastră principală în care au fost create diferite butoane și submeniuri destinate pentru:

- parametrii de timp de care se ține cont pentru rularea programului în vederea eșantionării și măsurării automate a indicatorilor de calitate a apei:
 - a. intervalul de timp pentru funcționarea pompei submersibile
 - b. perioada de măsurare a indicatorilor (intervalul de timp între două achiziții succesive de date) (timpul minim este de 15 min)
 - c. timpul de achiziție a datelor de la sondă
- activarea conexiunii perifericelor (sonda, sistemul pentru Cr(III) și stația meteo) la placa de bază (Conectază/Deconectează), care interfațează comunicarea cu serverul (PC) și pornirea (START/STOP) achiziției datelor de la cele trei subsisteme (sonda, sistemul pentru Cr(III) și stația meteo) (Fig. 7.27). Achiziția se realizează într-o bază de date ce cuprinde toți indicatorii monitorizați.
- modificarea manuală a valorilor limită pentru indicatorii de calitate considerați în vederea încadrării în clase de calitate, modificarea coeficienților de ponderare, precum și a limitelor de avertizare, și respectiv alarmare.
- pornirea/oprirea manuală a pompei submersibile (Out 1 (ON/OFF));
- pornirea/oprirea manuală a pompei peristaltice (Out 2 (ON/OFF));
- posibilitate de selectare/deselectare transmitere mesaj (Trimite SMS) prin intermediul modului GSM încorporat în placa de bază;
- validarea statistică a fiecărui indicator măsurat prin calcularea și afișarea abaterii standard ca urmare a medierii valoriiilor măsurate de sondă (câte 2 măsurători pe secundă, fiind selectate pentru a fi mediate valorile din jumătatea timpului selectat pentru achiziția datelor de la sondă), și respectiv de la sistemul multicomutațional pentru determinarea Cr(III) (4 peak-uri);
- vizualizarea peak-urilor corespunzătoare concentrației de Cr(III) din probă în urma prelucrării valorilor intensităților fotocurentului măsurat, proporțional cu concentrația Cr(III) (10 peak-uri) (Grafic Crom);
- exportarea tuturor datelor achiziționate într-un fișier de tip txt (Export Baza de Date).
- ștergerea unei linii din baza de date în care se face achiziția (Sterge Rând);
- vizualizarea variației tuturor indicatorilor monitorizați;
- vizualizarea încadrării în clase de calitate a indicatorilor fizico-chimici considerați și a indicelui global de calitate, rezultat în secțiunea de monitorizare Stația hidrometrică Iași (Clasele de calitate) (Fig. 7.28);

- vizualizarea grafică a variației concentrațiilor în timp și spațiu în cazul în care acestea depășesc limitele admise (reprezentări realizate doar în cazul azotaților) (Analiza de Dispersie) (Fig. 7.29).

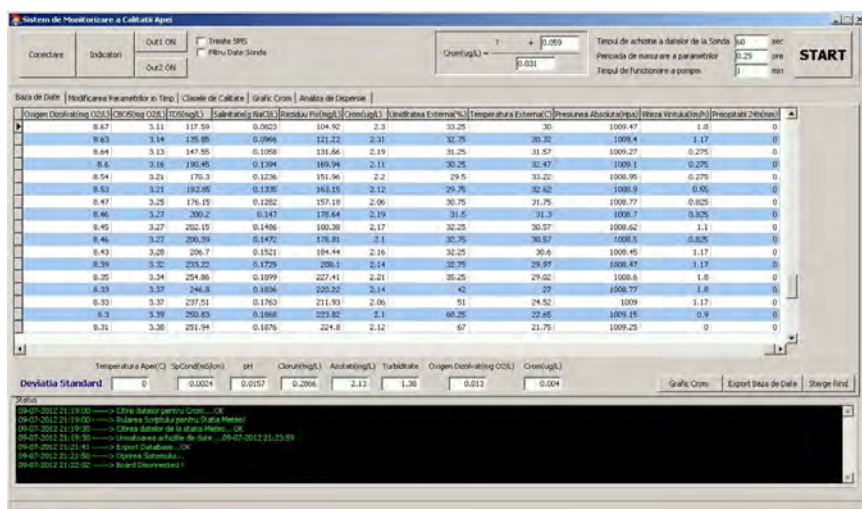
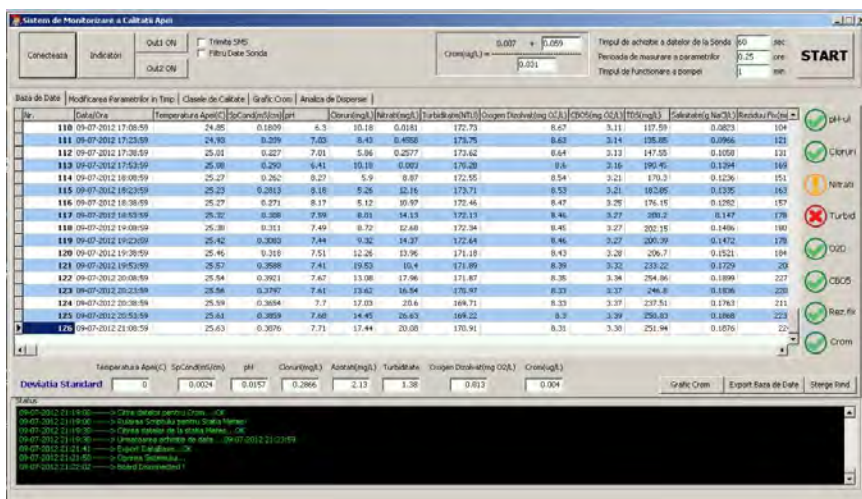


Fig. 7.27. Meniul principal al sistemului expert de monitorizare

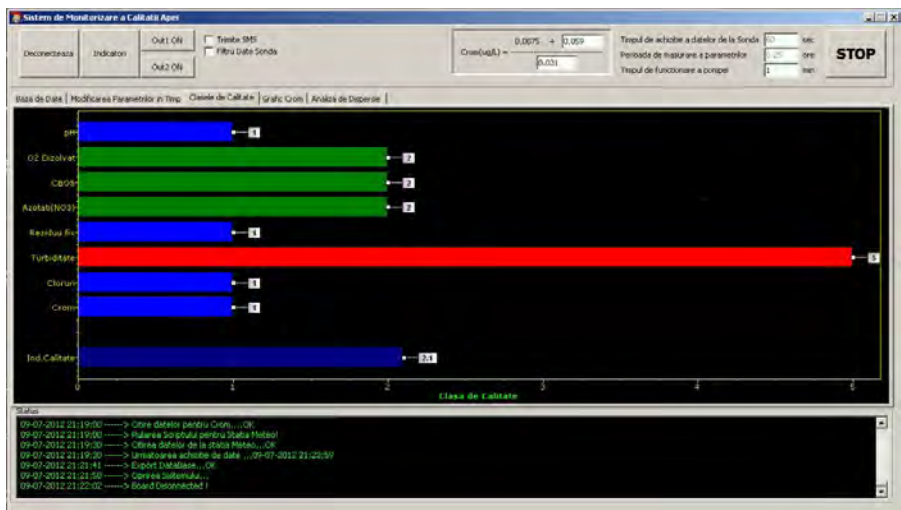


Fig. 7.28. Încadrarea apei în clase de calitate din punct de vedere a indicatorilor fizico-chimici considerați și calculul indicelui global de calitate în secțiunea de referință

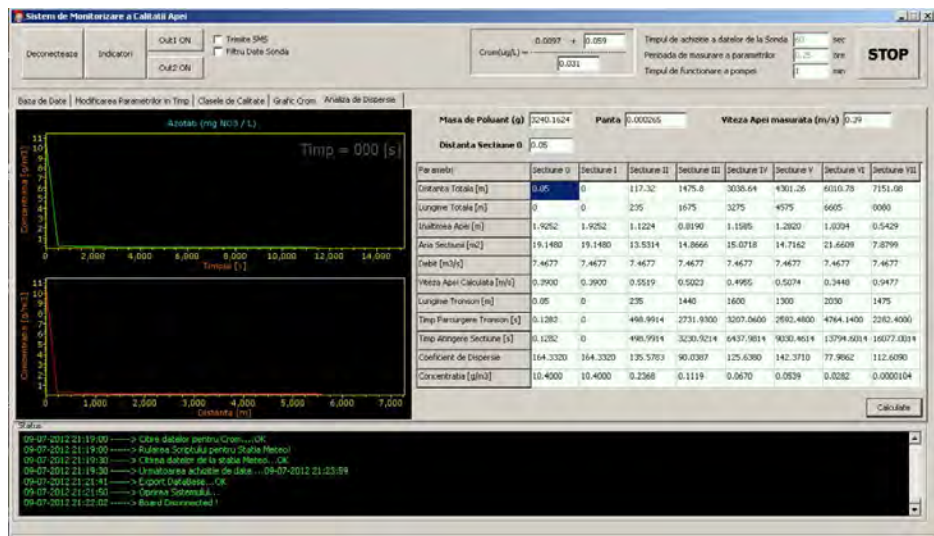


Fig. 7.29. Vizualizarea grafică a variației concentrațiilor de azotați în timp și spațiu în caz de alarmare

7.8. Contribuții la dezvoltarea unui sistem de analiză online a conținutului de substanțe organice bazat pe măsurarea chemiluminiscenței unei reacții de oxidare fotochimică UV/TiO₂

În acest subcapitol s-a intenționat dezvoltarea experimentală a unui analizor on line (capabil a fi integrat sistemului de monitorizare realizat, având capacitatea de-a detecta sau chiar determina compușii organici din apele de suprafață, cu specificitate ridicată (cum ar fi pesticidele, fenolii, etc) sau cu caracter global așa cum este consumul chimic de oxigen (COD). Principiul detecției propuse se referă la măsurarea chemiluminiscenței produse de radicalii liberi eliberați prin acțiunea radiațiilor UV asupra compușilor organici de analizat și reacția ulterioară a acestora cu luminolul.

În scopul intensificării reacției de oxidare a radiațiilor UV, s-a încercat folosirea unui fotocatalizator cu toxicitate scăzută, non-fotocoroziv, low-cost și foarte eficient, așa cum este dioxidul de titan (TiO₂). Această idee a fost dezvoltată pe baza realizărilor anterioare în care reacția de degradare fotocatalitică în prezență de TiO₂ a fost utilizată pentru determinarea consumului chimic de oxigen (COD), în flux continuu (Kim și colaboratorii, 2010), fiind considerată o metodă eficientă pentru degradarea și mineralizarea pesticidelor (Chu și Wong, 2004). În plus, aplicând metoda de injectare în flux se îmbunătățește eficiența acestei strategii (Bianco-Prevot și colab., 2001).

În cadrul fotoreactorului realizat s-a propus folosirea unei lămpi, cu o emisie continuă, care să emită lumină UV într-un mod pulsant. Într-un astfel de dispozitiv, un gaz nobil este convertit în plasmă și încălzit de un impuls scurt de curent electric. Pentru excitarea și ionizarea gazului este necesară o sursă de înaltă tensiune, care este obținută prin folosirea unui multiplicator de tensiune, prin încărcarea succesivă a unei baterii de condensatoare. Aplicația lămpii cu flash este bine cunoscută la camerele foto, cea mai populară lampă fiind lampa cu xenon cu emisie în impulsuri.

În Fig. 7.30. este prezentată o imagine de ansamblu a fotoreactorului dezvoltat, care se compune din două părți principale - superioară și inferioară. Partea superioară conține lampa cu flash, o sursă de alimentare de înaltă tensiune și circuitele de control. Lampa flash cu xenon are o lungime de 30 mm și diametrul de 3,2 mm. Partea inferioară a dispozitivului constă dintr-un bloc de aluminiu, în care este realizat prin prelucrare mecanică o cavitate cu diametru de 10 mm. În această cavitate, este instalat un tub spiralat din teflon, cu o lungime de 38 cm, caracterizat printr-un diametru interior de 0,8 mm și un diametru exterior de 1,6 mm (Bio-chemValve), iar

lampa flash este plasată în interiorul acestei spirale. Volumul total al soluției iradiate este de aproximativ 200 μL și aproape întreaga energie emisă de lampă este transmisă spiralei, prin care este vehiculată soluția de analizat supusă iradierii. Acest sistem de iradiere este mult mai eficient decât sistemele bazate pe lămpile cu mercur, care prezintă dimensiuni mult mai mari.

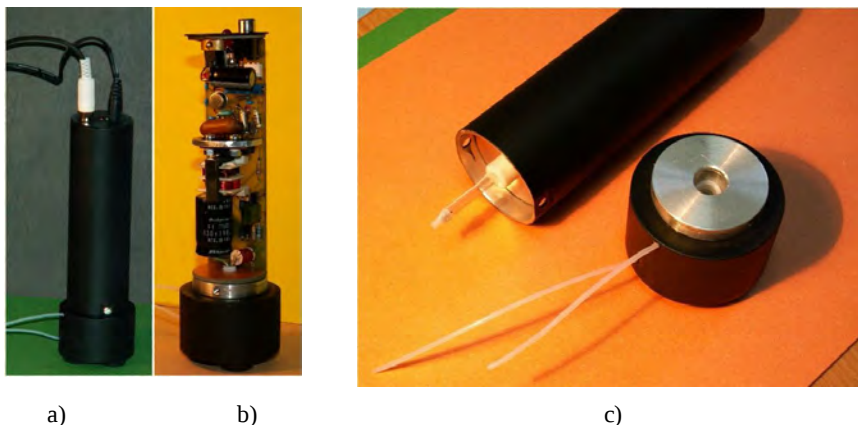


Fig. 7.30. Fotoreactor: a) imagine de ansamblu a dispozitivului realizat, b) imagine de ansamblu a părții electronice, c) imagine asupra părții superioare și inferioare a dispozitivului demontat

Partea electronică a fotoreactorului este alimentată prin intermediul unei surse de curent continuu de 12V/2A. Descărcarea în lampa flash este amorsată prin intermediul dispozitivului de control (KSP), comandat de software prin calculator. Una dintre bornele dispozitivului este folosită pentru declanșarea amorsării în lampa flash cu ajutorul unui impuls de 12V/100 ms, generat de dispozitivul KSP, iar prin intermediul celeilalte borne se realizează cuplarea la rețeaua de energie electrică ($\sim 220\text{ V}$).

Concluzii generale

Prin prezenta lucrare s-a realizat în premieră în România un sistem on-line de monitorizare, care are perspective de implementare în cadrul sistemelor de management al calității apelor și implementare a directivelor europene privind luarea deciziilor în protecția și gestionarea resurselor de apă.

Studiul de monitorizare realizat în cadrul acestei teze ce are drept studiu de caz râul Bahlui oferă informații importante despre variațiile spațiale și temporale ale calității apei râului

Bahlui, care este un afluent important al râului Jijia, înainte de vărsare în râul Prut. Studiul a identificat variații spațiale și temporale specifice ale indicatorilor de calitate a apei și a pus în evidență eterogenitatea spațială cu privire la poluarea apelor de suprafață cauzată de sursele antropice. Datele obținute au fost prelucrate statistic, pentru a stabili corelații între indicatorii de calitate și factorii responsabili pentru modificările înregistrate și de asemenea pentru a obține o tendință de evoluție pentru ultimele două decenii. Secțiunea de monitorizare situată în amonte (pe teritoriul municipiului Iași) evidențiază o calitate mai bună a apei în comparație cu cele situate în aval. Calitatea apei începe să scadă de la mijlocul tronsonului studiat, la confluența cu cel mai important afluent, Nicolina, din cauza deversărilor de ape reziduale urbane și de ape uzate de la unitățile industriale. Starea de calitate inferioară a apei pare să fie legată de deversările locale de poluanți, din efluenții industriali și municipali tratați necorespunzător, precum și de deversările lichide ce conțin azot, fosfor de la îngrășămintele utilizate în activitățile agricole.

Pe baza studiului de monitorizare realizat în cadrul acestei teze, principalii poluanți identificați fac parte din categoria nutrienților (azotați), necesitatea estimării transportului acestora fiind de o importanță deosebită în vederea dezvoltării sistemului expert de monitorizare, care poate reprezenta un real suport pentru managementul calității apei. Astfel, plecând de la o ecuație de dispersie cunoscută în literatura de specialitate (ecuația de advecție-dispersie a transportului de masă în râuri), în cazul prezentei lucrări a fost aplicată soluția analitică pentru dispersia poluanților în situația unei poluări accidentale, care oferă posibilitatea predicției concentrației de poluant în timp și spațiu, ținând cont de particularitățile secțiunii transversale de curgere în râu. Rezultatele modelului au aratat o corelare destul de bună cu datele experimentale, dar acestea ar putea fi îmbunătățite, având în vedere că în acest studiu nu s-au luat în considerare procesele de transformare a azotaților în timpul transportului. De asemenea, pentru validarea rezultatelor obținute cu modelul matematic preluat din literatura de specialitate, s-a recurs la modelarea dispersiei azotaților cu ajutorul programului Mike 11, rezultatele simulării arătând o bună corelare cu datele experimentale.

În această lucrare a fost dezvoltat și optimizat un sistem multicomutațional pentru determinarea Cr(III), ca urmare a depășirilor concentrațiilor observate în urma studiului de monitorizare efectuat. Acesta a fost optimizat pentru a putea fi cuplat cu sistemul expert de monitorizare în timp real, elaborat în cadrul acestei teze. Sistemul dezvoltat prezintă următoarele avantaje:

- miniaturizarea electrovalvelor și a circuitelor electronice, care au permis dezvoltarea unui sistem compact și integrat;
- minimizarea volumelor de probă și a consumului de reactivi, astfel încât acestea să poată fi introduse cu precizie ridicată (în volume de microlitri), care corespund unui timp de injecție de o secundă;

- intervenția minimă a operatorului pentru activarea electrovalvelor, deoarece acestea sunt comandate (pornite/oprite) printr-un simplu impuls electric. Toate operațiunile pot fi controlate prin intermediul unui software flexibil, prietenos față de utilizator, care este dezvoltat într-un limbaj comun de programare (de exemplu, Turbo Pascal).

Principalul avantaj al multicomutației a fost posibilitatea automatizării complete a analizei, astfel încât factorul uman, care ar putea influența reproductibilitatea rezultatelor a fost redus la minimum. Cu toate acestea, dezavantajele metodei multicomutaționale propuse ar putea fi legate de necesitatea construirii interfeței electronice și a software-ului pentru controlul electrovalvelor, deoarece disponibilitatea comercială este limitată.

În condițiile optime determinate experimental a fost obținută o limită de detecție de $0.06 \mu\text{g Cr(III)/L}$, cu un domeniu liniar cuprins între $1\text{--}70 \mu\text{g Cr(III)/L}$.

Metoda poate fi considerată o metodă analitică ecologică (se generează volume foarte mici de deșeuri: luminol $52 \mu\text{L}$; $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{EDTA}$ 2.41 mL ; proba $130 \mu\text{L}$), rapidă (viteza de eșantionare de 120 probe/h) și economică, în urma căreia se poate obține un semnal analitic bine definit și reproductibil, care permite îmbunătățirea preciziei determinării.

Sistemul inovativ de monitorizare dezvoltat se referă la un echipament de monitorizare online prevăzut cu un sistem expert de prelucrare a datelor înregistrate în timp real în vederea luării unor decizii privind gestionarea corespunzătoare a resurselor de apă. Sistemul inovativ de monitorizare dezvoltat permite înregistrarea principalilor indicatori de calitate (temperatura, pH, conductivitate, turbiditate, oxigen dizolvat, azotați, cloruri), precum și un indicator specific (Cr(III)), alături de indicatorii hidro-meteo (viteza medie a apei în secțiunea de referință, temperatura, umiditatea și presiunea aerului, viteza vântului și cantitatea de precipitații în 24 de ore). Principalii indicatori de calitate au fost măsurați cu ajutorul unei sonde YSI amplasate într-o celulă de curgere prin care este vehiculată apa prelevată din secțiunea de referință în care este realizată monitorizarea online cu ajutorul unui sistem original de prelevare și transport. Indicatorul specific Cr(III) a fost determinat cu ajutorul unui sistem multicomutațional de analiză în flux continuu optimizat din punct de vedere a parametrilor de operare (debitul fluxului de analizat, volumele de reactanți, concentrația unor reactanți).

Sistemul expert realizat are funcții multiple (multi-tasking):

- înregistrarea în timp real a indicatorilor de calitate mai sus menționați, corelați cu condițiile prelevării (timpul și temperatura) și condițiile hidro-meteo, care permit realizarea automată a unei baze de date cu o frecvență de cel puțin trei măsuratori pe zi (din 8 în 8 ore);
- funcție de avertizare și alarmare în cazul depășirii limitelor impuse a unora dintre indicatorii de calitate monitorizați;
- procesarea datelor de calitate înregistrate în vederea încadrării apei în clase de calitate la diferite momente de timp în secțiunea de referință;

- calculul unui indice de calitate a apei pentru secțiunea de referință în vederea gestionării superioare a resurselor de apă;
- analiza dispersiei poluanților monitorizați (în studiul de față pentru ioni azotați), în cazul depășirii concentrațiilor acestora peste limita admisibilă (în situație de alarmare). Pe baza acestei analize (distributia concentrației de azotați în timp și spațiu), sistemul permite calcularea și vizualizarea distanței în care unda de poluare se deplasează și respectiv calcularea timpului în care aceasta ajunge în fiecare tronson luat în considerare.

În finalul tezei s-a realizat de asemenea dezvoltarea experimentală a unui analizor on line, posibil a fi integrat în sistemul de monitorizare automat elaborat în cadrul tezei, destinat analizei online a conținutului de substanțe organice bazat pe măsurarea chemiluminiscenței unei reacții de oxidare fotochimică UV/TiO₂. Principiul detecției propuse se referă la măsurarea chemiluminiscenței produse de radicalii liberi eliberați prin acțiunea radiațiilor UV/TiO₂, asupra compușilor organici de analizat și reacția ulterioară a acestora cu luminolul. Mariajul fotolizei UV/TiO₂ cu detecția pe bază de chemiluminiscență poate constitui o metodă analitică verde și foarte sensibilă pentru determinarea conținutului de substanțe organice.

Bibliografie selectivă

- Ani E.C., Hutchins M.G., Agachi P.S., (2010), Advection-dispersion model for nutrient dynamics in river Swale, *XVIII International Conference on Water Resources, CMWR 2010*, J. Carrera (Ed), CIMNE, Barcelona.
- Benchea R.E.**, Crețescu I., Macoveanu M., Avădănei V., (2010), Sistem inovativ de monitorizare a principalilor indicatori de calitate a apelor de suprafață, *Interferențe Economico-Sociale la Frontiera Inovării*, ISSN 2069 – 1491, 22-27.
- Benchea R.E.**, Crețescu I., Macoveanu M., (2010), The Main Anthropogenic Pollution Sources of Bahlui River in the Iasi Area, *The Danube River - Environment & Education*, ISSN 1583-7513, **VI**(9), 12-22.
- Benchea R.E.**, Crețescu I., Macoveanu M., (2011), Monitoring of water quality indicators for improving water resources management of Bahlui River, *Environmental Engineering and Management Journal*, **10**(3), 327-332.
- Brian Oram, The Water Quality Index - Monitoring the Quality of Surface waters, în conformitate cu Field Manual for Water Quality Monitoring, disponibil on-line: <http://www.water-research.net/watqualindex/index.htm>.
- Crăciun I., (2002), Water quality management of the Bahlui river using the Mike 11-3.01 model, *Ovidius University Annals of Constructions*, **4**(1), 679-682.
- Crăciun I., Crețu V., (1999), The analysis of the capacity of the Bahlui river on disperse the pollutants, *Buletinul Institutului Politehnic Iași, Hidrotehnica*, **XLV(II)**(1- 4), 45-50.
- Crețescu I., **Benchea R.E.**, Breabăn I.G., Oiste A.M., (2012), A recent data base for water quality indicators of Bahlui River in the Iasi municipality area, *Proceedings of BENA Istanbul 2012 Sustainable Landscape Planning and Safe Environment*, ISBN: 978-975-561-421-2, 413-421.

- Fischer H.B., Liet E.J., Koh R.C.Y., Imberger J., Brooks, N.H., (1979), *Mixing in Inland and Coastal Waters*, Academic Press, New York, 1-147.
- Giurmă I., Crăciun I., Giurmă C. R., (2007), The analysis of the impact of storage lake on environment using the chemical characterization of the water resources. Case study Bahlui basin river, *Ovidius University Annals Series: Civil Engineering*, **9**(1), 119-124.
- Jeon T.M., Back K.O., Seo I.W., (2007), Development of an empirical equation for transverse dispersion coefficient in natural streams, *Environmental Fluid Mechanics*, **7**(2207), 317–329.
- Koronkiewicz S., Sobczuk M., (2008), Multicommutation flow analysis with chemiluminescence detection: application to chromium(III) determination, *Environmental Biotechnology*, **4**(1), 25-31.
- McQuivey R.S., Keefer T.N., (1974), Simple method for predicting dispersion in streams, *Journal of the Environmental Engineering Division*, **100**(4), 997–1011.
- Minea I., (2010), The evaluation of the water chemistry and quality for the lakes from the south of the hilly plain of Jijia (Bahlui drainage basin), *Lakes, reservoirs and ponds*, **4**(2), 131-144.
- Neamțu M., Ciumasu I., Costica N., Costica M., Bobu M., Nicoara M., Catrinescu C., Becker van Slooten K., De Alencastro L., (2009), Chemical, biological, and ecotoxicological assessment of pesticides and persistent organic pollutants in the Bahlui River, Romania, *Environmental Science and Pollution Research*, **16**(1), 76–85.
- Oiste A.M., Breabăn I.G., (2011), Nitrate Trends During the Seasons on Bahlui River and its Tributaries in Build-Up Area of Iasi City, *Bulletin UASVM Agriculture*, **68**(2), 116-123.
- Robu B., Bulgariu L., Bulgariu D., Macoveanu M., (2008), Quantification of impact and risk induced in surface water by heavy metals: Case study – Bahlui river Iasi, *Environmental Engineering and Management Journal*, **7**(3) 263-267.
- Seliman C., Plopa O., Damian C., Crețu M., (2009), Urban environment influence on the surface water quality in the city of Iași, *Academic Journal of the Faculty of Agriculture*, **52**, 461 – 466.
- ***Administratia Bazinala de Apa Prut-Barlad, Iasi.
- ***Danish Hydrologic Institute (DHI), (1992), MIKE 11 User Manual, Danish Hydraulic Institute, Denmark.
- ***Directiva 2000/60/CE a Parlamentului și Consiliului European privind stabilirea unui cadru de acțiune pentru tarile din Uniunea Europeana în domeniul politicii apei, Jurnalul Oficial al Comunitatii Europene, C513, 23/10/2000, 2000.
- ***Legea Apelor Nr. 107 din 25 septembrie 1996.
- ***Legea nr. 310 din 28 iunie 2004 pentru modificarea și completarea Legii apelor nr. 107/1996.
- ***ORDIN Nr. 161 din 16.02.2006 pentru aprobarea Normativului privind clasificarea calității apelor de suprafață în vederea stabilirii stării ecologice a corpurilor de apă.
- *** <http://www.ysi.com/index.php>
- *** <http://www.velleman.eu/downloads/6/ws1080gbnlfresditplpt.pdf>

Diseminarea rezultatelor

Lucrări publicate în reviste cotate ISI

1. **Roxana Elena Benchea**, Igor Crețescu, Matei Macoveanu, (2011), Monitoring of water quality indicators for improving water resources management of Bahlui River, *Environmental Engineering and Management Journal*, **10**(3), 327-332.

Lucrări trimise spre publicare în reviste cotate ISI

1. **Roxana Elena Benchea**, Ioan Crăciun, Anatolie Iavorschi, Igor Crețescu, Victor Sontea, Matei Macoveanu, An expert system for environmental monitoring of rivers. Case study: Bahlui River, *Journal of Environmental Protection and Ecology*.
2. **Roxana Elena Benchea**, Igor Crețescu, Ion Antonescu, Matei Macoveanu - Mathematical modeling of some nutrients dispersion in case of accidental discharge in Bahlui River, *Hydrological Sciences Journal*, 2012, UK.
3. **Roxana Elena Benchea**, Igor Crețescu, Slawomir Kalinowski, Stanislaw Koronkiewicz, A novel pulsed xenon flashlamp photoreactor and its potential applications in flow analysis with chemiluminescence detection, *Talanta*.
4. Ana-Maria Oiște, Mihaela Monica Stanciu-Burileanu, **Roxana Elena Benchea**, Iuliana Gabriela Breabăn, Igor Crețescu, Distribution of heavy metals concentration along the Bahlui river and tributaries in the urban area of Iasi, Romania, *Journal of Elementology*.

Lucrări publicate în reviste recunoscute CNCSIS

1. **Roxana Elena Benchea**, Jacobus (Koos) F. van Staden, Igor Crețescu, Matei Macoveanu, (2009), Flow injection analysis for the determination of organic pollutants in surface waters - *The Annals of the "Dunarea de Jos", University of Galati, Fascicle II-Mathematics, Physics, Chemistry, Informatics* (CD-ROM) ISSN 2066-7124, pag. 38-50.

Lucrări publicate în reviste fără cotate CNCSIS

1. **Roxana Elena Benchea**, Igor Crețescu, Matei Macoveanu, (2010), The Main Anthropogenic Pollution Sources of Bahlui River in the Iasi Area, *The Danube River - Environment & Education*, VI(9), 12-22, ISSN 1583-7513.

Lucrare publicată în volumul Seminarului „INTERFERENȚE ECONOMICO-SOCIALE LA FRONTIERA INOVĂRII”, 2010, București, editia a III-a:

1. **Roxana Elena Benchea**, Igor Crețescu, Matei Macoveanu, Vasile Avădănei, Sistem inovativ de monitorizare a principalilor indicatori de calitate a apelor de suprafață

(Inovativ system for monitoring of the main surface water quality indicators), pag. 22-27, ISSN 2069 – 1491.

Lucrări publicate în Proceeding-ul conferințelor Internaționale

1. Igor Crețescu, **Roxana Elena Benchea**, Iuliana Gabriela Breabăn, Ana Maria Oiste, (2012), A recent data base for water quality indicators of Bahlui River in the Iasi municipality area, *Proceedings of BENA Istanbul 2012 Sustainable Landscape Planning and Safe Environment*, pag. 413-421, ISBN: 978-975-561-421-2.

Lucrări prezentate în cadrul unor manifestări științifice naționale și internaționale

Postere

1. **Roxana Elena Benchea**, Igor Crețescu, Matei Macoveanu, Evaluarea calitatii apei raului Bahlui in sezonul estival al anului 2010 - *Zilele Facultatii de Inginerie Chimica si Protectia Mediului*, Universitatea Tehnica "Gheorghe Asachi", Iasi, 17-19 noiembrie 2010, Iasi, Romania.
2. **Roxana Elena Benchea**, Igor Crețescu, Matei Macoveanu, Modelarea matematica a dispersiei principalilor nutrienti in raul Bahlui, *Zilele Facultatii de Inginerie Chimica si Protectia Mediului*, editia a VIII-a , "Materiale si Procese Inovative" Iasi, 16-18 noiembrie 2011.
3. **Roxana Elena Benchea**, Jacobus (Koos) F. van Staden, Igor Crețescu, Matei Macoveanu, Flow injection analysis for the determination of organic pollutants in surface waters - *International Symposium on Applied Physics Materials Science, Environment and Health*, Universitatea "Dunarea de Jos", 28-29 noiembrie 2009, Galati, Romania.
4. **Roxana Elena Benchea**, Igor Crețescu, Matei Macoveanu, Water resources management through quality indicators monitoring exemplified in the case of Bahlui River - *Simpozionul International "Controlul si Metrologia Calitatii Factorilor de Mediu" (SI.CMCFM.1)*, Universitatea Tehnica "Gheorghe Asachi", Iasi, 23-27 noiembrie.
5. Igor Crețescu, **Roxana Benchea**, Doina Sibiescu, Matei Macoveanu, - Sensor for in situ determination of petroleum products in contaminated waters, ICEEM – 06 (International Conference Environmental Engineering and Management), 1-4 septembrie, Balaton, Ungaria.
6. **Roxana Elena Benchea**, Igor Crețescu, Ion Antonescu, Matei Macoveanu - Mathematical modeling of some nutrients dispersion in case of accidental discharge in Bahlui River, Conferinta Internationala Ecochem 2012 - The 5th International Conference ECOLOGICAL CHEMISTRY 2012, 2-3 martie 2012, Chisinau, Republica Moldova.

7. Ana-Maria OIȘTE, Mihaela Monica STANCIU- BURILEANU, **Roxana Elena BENCHEA**, Iuliana Gabriela BREABĂN, Igor CREȚESCU - Distribution of heavy metals concentration along the Bahlui river and tributaries in the urban area of Iasi, Romania, The XIth Symposium of the series “Trace elements in the environment”- TRACE ELEMENTS - THE STATE OF ART, 28-29 mai 2012, Universitatea Warmia & Mazury din Olsztyn, Olsztyn, Polonia.
8. **Roxana Elena Benchea**, Igor Crețescu, Sławomir Kalinowski, Stanisława Koronkiewicz, Chemiluminescencyjne oznaczanie jonów Cr^{3+} w wodach powierzchniowych metodą multikomutacyjnej analizy przepływowej, University of Warmia & Mazury in Olsztyn, Olsztyn, Poland.
9. **Roxana Elena Benchea**, Igor Crețescu, Sławomir Kalinowski, Stanisława Koronkiewicz, Układ do błyskowego naświetlania roztworów w przepływie i jego wykorzystanie w detekcji chemiluminescencyjnej, University of Warmia & Mazury in Olsztyn, Olsztyn, Poland.

Comunicări orale

1. Igor Crețescu, **Roxana Elena Benchea**, Matei Macoveanu, An online expert system for surface water quality monitoring - *The VIIth International Symposium Present Environment and Sustainable Development* 01-03 iunie 2012, Iasi, Romania.
2. **Roxana Elena Benchea**, Igor Crețescu, Matei Macoveanu, Vasile Avădănei, Sistem inovativ de monitorizare a principalilor indicatori de calitate a apelor de suprafață (Inovativ system for monitoring of the main surface water quality indicators), Conferinta - Forumul deschis pentru Inovare si Transfer Tehnologic, 7-9 octombrie 2010, Bucuresti.
3. Igor Crețescu, **Roxana Elena Benchea**, Iuliana Gabriela Breabăn, Ana Maria Oiste, A recent data base for water quality indicators of Bahlui River in the Iasi municipality area, *BENA 2012 Istanbul Conference, Sustainable Landscape Planning and Safe Environment*, Istanbul Technical University, 21-24 iunie 2012, Istanbul, Turcia.

Capitol carte

1. Igor Crețescu, **Roxana Benchea**, Chapter 8: Advances of flow techniques for analysis of persistent pollutants from surface waters, în: *Current topics, concepts and research priorities in environmental chemistry*, vol. I, editat de Carmen Zaharia, Editura Universității “Alexandru Ioan Cuza”, Iași, ISBN general: 978-973-703-797-8, ISBN volum: 978-973-703-798-5, pp.173-192.