

**UNIVERSITATEA TEHNICĂ
"GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI**

Facultatea de Inginerie Chimică și Protecția Mediului



TEZĂ DE DOCTORAT

**Studiul produșilor secundari rezultați în
procese de tratare a apei**

- REZUMAT -

Conducător de doctorat:

Prof. univ. dr. ing. Ion BALASANIAN

Doctorand:

Ing. Maria COHL

IAȘI - 2013

UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI
RECTORATUL

Către,

Vă facem cunoscut că, în ziua de **31 Octombrie 2013, la ora 13⁰⁰**,
în Sala de Consiliu a Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului,
va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată:

**"STUDIUL PRODUȘILOR SECUNDARI REZULTAȚI ÎN
PROCESELE DE TRATARE A APEI"**

elaborată de d-na doctorand ing.chim. **Maria Cohl** în vederea conferirii titlului științific de
doctor.

Comisia de doctorat este alcătuită din:

- | | |
|---|-----------------------|
| 1. Prof.univ.dr.ing. Silvia Curteanu
Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași | președinte |
| 2. Prof.univ.dr.ing. Ion Balasanian
Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași | conducător științific |
| 3. Conf.univ.dr.chim. Cătălina Iticescu
Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați | membru |
| 4. Prof.univ.dr.ing. Lucian Gavrila
Universitatea „Vasile Alecsandri” din Bacău | 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.

RECTOR,

Prof.univ.dr.ing. **ION GIURMA**



Secretar universitate,

Cristina Nagiț
Ing. Cristina Nagiț

Mulțumiri

Doresc să exprim mulțumirea și recunoștința față de domnul profesor universitar doctor inginer Ion Balasanian, care în calitatea de conducător științific mi-a oferit un sprijin deosebit în perioada elaborării tezei de doctorat, prin îndrumarea profesională și contribuția pe care și-a adus-o la formarea mea științifică.

Mulțumesc tuturor cadrelor didactice universitare care au contribuit la formarea mea ca inginer chimist și care m-au încurajat și sprijinit în această perioadă.

De asemenea, doresc pe această cale să aduc mulțumiri familiei mele și în mod deosebit soțului meu pentru înțelegerea și răbdarea pe care au avut-o pe toată perioada în care mi-am elaborat teza de doctorat.

Mulțumesc conducerii S.C. Apavital S.A. Iași, colegilor mei, care, într-un fel sau altul, mi-au oferit un sprijin deosebit pe parcursul acestei perioade și, nu în ultimul rând, membrilor comisiei de doctorat pentru răbdarea cu care au analizat teza și pentru sugestiile formulate.

În rezumatul tezei de doctorat se prezintă o parte din rezultatele cercetărilor experimentale proprii, concluziile generale și bibliografia selectivă. La redactarea rezumatului s-au păstrat aceleași notații pentru capitole, paragrafe, figuri, tabele utilizate în textul tezei de doctorat.

CUPRINS

INTRODUCERE	1
Partea I. STADIUL CUNOAȘTERII	4
Capitolul 1. Apa potabilă	5
1.1 Surse naturale de apă potabilă.....	5
1.1.1. Structură și proprietăți.....	5
1.1.2. Ciclul hidrologic al apei.....	6
1.1.3. Surse naturale de apă potabilă.....	9
1.2. Indicatori de calitate pentru sursele naturale de apă.....	14
1.3. Indicatori de calitate pentru apa potabilă.....	22
1.4. Tratarea apei pentru potabilizare.....	25
1.5. Poluarea surselor naturale de apă.....	28
1.6. Autoepurarea în mediul acvatic natural.....	35
1.7. Efecte ale poluării apei asupra sănătății umane și mediului.....	37
1.8. Aspecte legislative privind calitatea apei potabile.....	38
1.9. Concluzii.....	41
Partea a II-a. CONTRIBUȚII PROPRII	43
Capitolul 2. Obiectivele cercetării	44
Capitolul 3. Baza experimentală	46
3.1 Indicatori de calitate analizați în cercetare.....	46
3.2. Metode de analiză și aparatură.....	47
3.3. Concluzii.....	56
Capitolul 4. Studiul calității surselor naturale de apă pentru Municipiul Iași	57
4.1. Surse naturale de apă potabilă.....	57
4.2. Rezultate experimentale pentru sursa Prut.....	60
4.3. Rezultate experimentale pentru sursa Timișești.....	67
4.4. Interpretarea datelor experimentale.....	67
4.4.1. Calitatea sursei de apă Prut.....	67
4.4.2. Calitatea sursei naturale de apă Timișești.....	76
4.4.3. Dependența conținutului oxidabilității de indicatorii sursei de apă.....	82
4.4.3.1. Dependența conținutului oxidabilității pentru sursa Prut.....	82
4.4.3.2. Dependența conținutului oxidabilității pentru sursa Timișești.....	89
4.4.4. Modelarea neuronală pentru sursa de apă Prut.....	96
4.5. Concluzii.....	103

Capitolul 5. Studiul formării trihalometanilor la tratarea apei pentru potabilizare.....	106
5.1. Considerații asupra formării THM. Efecte asupra sănătății.....	106
5.2. Descrierea funcțională a stației de tratare. Indicatorii de calitate analizați.....	110
5.3. Stabilirea metodei de determinare a concentrației THM.....	112
5.4. Rezultate experimentale.....	116
5.5. Interpretarea datelor experimentale.....	119
5.5.1. Studiul formării THM la tratarea apei din sursa Prut.....	119
5.5.2. Dependența concentrației THM de parametrii sursei de apă Prut.....	123
5.5.3. Modelarea neuronală a formării THM - sursa de apă Prut.....	131
5.6 Concluzii.....	136
Capitolul 6. Cercetări privind reducerea concentrației THM în apa potabilă.....	137
6.1. Utilizarea dezinfecției cu dioxid de clor.....	137
6.1.1. Protocolul experimental.....	139
6.1.2. Încercări experimentale și rezultate.....	140
6.2. Utilizarea ozonului pentru dezinfecție.....	143
6.2.1. Dezinfecția cu ozon.....	143
6.2.2. Protocolul experimental.....	148
6.2.3. Încercări experimentale și rezultate.....	149
6.3. Utilizarea radiațiilor UV pentru dezinfecție.....	153
6.3.1. Dezinfecția cu UV.....	153
6.3.2. Protocolul experimental.....	155
6.3.3. Încercări experimentale și rezultate.....	156
6.4. Concluzii.....	159
Capitolul 7. Aplicarea dezinfecției cu dioxid de clor la stația Chirița.....	161
7.1. Amenajări tehnologice.....	161
7.2. Calitatea apei potabile în condițiile dezinfecției cu dioxid de clor.....	164
7.3. Concluzii.....	168
CONCLUZII GENERALE.....	170
ACTIVITATEA ȘTIINȚIFICĂ ÎN PERIOADA TEZEI DE DOCTORAT.....	175
BIBLIOGRAFIE.....	177

INTRODUCERE

Teza de doctorat, cu tema “*Studiul produşilor secundari rezultaţi în procesele de tratare a apei*” este o cercetare în domeniul tratării apei pentru potabilizare şi calităţii apei potabile.

Raţiunea unei astfel de alegeri o constituie dezvoltarea durabilă care reprezintă bază pentru creşterea economică, asigurând în acelaşi timp şi protecţia mediului prin asigurarea calităţii resurselor naturale de apă şi a apei potabile. Pentru a dezvolta procese tehnologice de tratare a apei sigure şi „curate”, precum şi reactivii care să poată fi folosiţi în acest scop este necesară considerarea şi evaluarea fiecărei trepte tehnologice de tratare, cu evidenţierea produşilor secundari, în principal, ai celor periculoşi şi posibilităţilor lor de îndepărtare din apa potabilă. De aceea, un loc important în tratarea apei potabile este acordat procesului de dezinfecţie şi, ca urmare, studiului produşilor secundari de dezinfecţie, de tipul trihalometanilor (THM), care este una din direcţiile abordate şi se încadrează în preocupările tezei.

S-a avut în vedere şi importanţa deosebită a produşilor secundari rezultaţi în procesele de tratare a apei o atenţie deosebită acordându-se THM care este şi tema de cercetare a tezei.

În teza de doctorat s-a urmărit realizarea următoarelor obiective: identificarea indicatorilor de calitate, studiul calităţii surselor naturale de apă pentru municipiul Iaşi, caracteristici calitative ale surselor de apă, formarea THM în procesul de dezinfecţie a apei şi reducerea formării acestora în apa potabilă, propuneri de îmbunătăţire continuă a calităţii apei prin utilizarea dezinfecţiei apei cu dioxid de clor, ozon şi raze ultraviolete.

Originalitatea tezei constă în obţinerea unor informaţii privind formarea THM la dezinfecţia apei cu clor, realizarea de cercetări privind reducerea formării THM folosind dezinfecţia cu dioxid de clor sau ozon, precum şi dezinfecţia / sterilizarea apei tratate prin utilizarea radiaţiilor ultraviolete (UV).

Elementul de noutate al acestei teze de doctorat îl reprezintă faptul că aceasta conţine, în premieră, pentru zona Moldovei - municipiul Iaşi, un studiu complet al posibilităţilor de reducere a conţinutului de THM în apa potabilă.

Cercetările efectuate au prezentat un grad ridicat de complexitate, prin corelarea şi analiza indicatorilor de calitate şi formarea trihalometanilor la tratarea apei pentru potabilizare, cu modelarea neuronală şi dependenţa oxidabilităţii / substanţelor organice de ceilalţi indicatori.

Trihalometanii, produşi secundari de dezinfecţie, sunt toxici şi au efecte negative asupra sănătăţii umane, cum ar fi: *cloroformul* poate produce cancer de ficat, rinichi, efecte asupra reproducerii; *bromdiclormetanul* - cancer de ficat, probleme de reproducere; *dibromclormetanul* cu efecte asupra sistemului nervos, ficatului, rinichilor; *bromoformul* - cancer de ficat, tulburări de reproducere.

Teza de doctorat este structurată în două părţi: prima parte, *Stadiul cunoaşterii în tratarea apei şi produşilor secundari rezultaţi*, constituie un studiu de literatură în domeniul abordat iar în partea a doua, *Contribuţii proprii privind studiul produşilor secundari rezultaţi în tratarea apei*, sunt prezentate obiectivele propuse şi rezultatele cercetărilor experimentale cu indicatorii de calitate studiaţi, metodele de analiză, aparatura şi echipamentele folosite în cercetare, interpretarea şi valorificarea datelor experimentale.

Teza cuprinde un număr de șapte capitole urmate de concluzii generale, activitatea științifică, bibliografie și are număr de 190 pagini.

Primul capitol al tezei tratează aspecte generale privind apa potabilă, cu surse naturale de apă potabilă, indicatorii de calitate pentru sursele naturale de apă și apă potabilă. Sunt prezentate probleme legate de poluarea apelor cu identificarea surselor de poluare, natura și tipurile de poluanți cu caracteristicile poluanților semnificativi, efectele negative ale poluării apei asupra sănătății umane și reglementările legislative privind calitatea apei potabile.

Capitolul doi este cel care deschide partea de contribuții originale a tezei fiind dedicat obiectivelor specifice propuse pentru realizarea cercetărilor experimentale proprii și anume, în principal, studiul calității surselor de apă și apariției trihalometanilor.

Capitolul trei descrie indicatorii de calitate analizați în partea de cercetare proprie, cu metodele de analiză, aparatura și echipamentele folosite în cercetarea propriu-zisă de teren și laborator de analiza fizico-chimică, microbiologică și biologică a apei.

În capitolul patru se prezintă studiul calității surselor naturale de apă pentru Municipiul Iași, rezultatele experimentale pentru sursele Prut și Timișești, interpretarea și valorificarea datelor prin calitatea surselor de apă Prut - categoria A₂ și Timișești - categoria A₁, dependența conținutului în substanțe organice / oxidabilitate de indicatorii sursei de apă și modelarea neuronală prin dependența substanțelor organice / oxidabilitate de ceilalți indicatori.

În capitolul cinci sunt expuse aspecte privind formarea trihalometanilor (THM) la dezinfecția apei cu clor pentru potabilizare, cu proprietățile și efectele acestora supra sănătății umane, o descriere funcțională a stației de tratare și a indicatorilor de calitate analizați, stabilirea metodei de determinare a THM, cu rezultatele experimentale, interpretarea și valorificarea acestora.

Capitolul șase cuprinde cercetări privind reducerea concentrației THM în apa potabilă prin utilizarea dezinfecției cu dioxid de clor și propuneri de îmbunătățire a calității apei prin utilizarea ozonului și radiației UV cu protocolul experimental, încercări experimentale și rezultate obținute.

În capitolul șapte se prezintă aplicarea dezinfecției cu dioxid de clor la stația / complexul Chirița cu amenajările tehnologice și calitatea apei potabile în condițiile dezinfecției cu dioxid de clor.

Studiile prezentate în capitolele doi până la șapte au permis stabilirea concluziilor generale care încheie partea a doua a tezei de doctorat.

În finalul lucrării sunt prezentate activitatea științifică și bibliografia, care cuprinde un număr de 182 de trimiteri bibliografice. Rezultatele obținute au fost valorificate prin publicarea unor lucrări științifice: 3 articole în reviste cotate ISI (1 publicat și 2 în curs de evaluare), 2 articole în reviste incluse în BDI și recunoscute CNCSIS, 3 articole publicate în volume ale unor conferințe științifice, 4 participări și prezentări la manifestări științifice, membru în colectivul unui proiect de cercetare.

CONTRIBUȚII PROPRII

Capitolul 2. Obiectivele cercetării

Analiza și practica tehnologică de specialitate au condus la concluzia că produșii secundari rezultați în procesele de tratare a apei, în mod special trihalometanii (THM) formați în urma procesului de dezinfecție a apei cu clor prezintă un interes deosebit în ultima perioadă, datorită posibilelor efecte toxice asupra sănătății umane.

Strategiile de analiză pentru determinarea trihalometanilor (cloroform, bromdiclormetan, dibromclormetan și bromoform) care se formează în procesul clorinării apei, cu clor gazos au declanșat numeroase cercetări privind nivelul acestor compuși în apa dezinfectată și potențiale efecte negative asupra sănătății populației.

S-a emis ipoteza unei posibile corelații între consumul apei clorinate și afecțiunile produse asupra consumatorilor, ipoteză susținută de cercetările experimentale prin care s-a demonstrat proprietatea carcinogenă a cloroformului, principalul reprezentant al clasei THM. Pe lângă THM, în apa dezinfectată sau identificat și alți subproduși ai dezinfecției - acizi haloacetici, halocetone, halonitrili (Villanueva et al., 2007).

Este controversată până astăzi, corelația consum de apă dezinfectată - afecțiuni cu diferite localizări, dar ea nu trebuie subestimată. Așa cum afirmă experții OMS, este suficient să decelăm în mediu (și în apa potabilă) o substanță agresivă pentru organismul uman, pentru că, deși pentru moment, nu dispunem de suficiente date privind efectele acesteia, trebuie să menținem în activitatea de cercetare problema respectivă (Porter et al., 2005).

Odată cu depistarea și identificarea THM în apa potabilă încă din perioada anilor 1990 în USA și în ultimii ani în România, s-a pus un mare accent pe studierea și analiza acestor produși secundari de dezinfecție cu posibile efecte negative și afecțiuni asupra sănătății omului, ce a condus la dezvoltarea unor programe de cercetare naționale și internaționale.

Există date în literatura de specialitate conform cărora în apa potabilă pot să apară unii compuși organici (clorură de vinil, acrilamidă, epiclorhidrină) sau metale grele (cupru, plumb, cadmiu, zinc) care sunt antrenați din materialele folosite în distribuția apei deși sunt utilizate materiale certificate din punct de vedere sanitar, ceea ce exclude riscul pentru sănătate, totuși specialiștii recomandă analiza lor (Brezonik et al, 2002; Fytianos, 2001).

De asemenea, în urma procesului de dezinfecție a apei cu clor gazos, se pot forma produși secundari de dezinfecție - THM în apele cu un conținut ridicat de substanțe organice (peste 20 mg/L). De aceea se impune studiul calității apei potabile pentru consumul uman cu atât mai mult cu cât se apreciază că îndeplinirea standardelor europene în privința parametrilor de calitate ai apei se va face după o perioadă de tranziție de 15 ani.

Studiul concentrației acestor compuși din apă pentru consumul uman este foarte important și trebuie să se facă după un program de monitorizare (de control și de audit) cu o frecvență bine stabilită în timp. Astfel, Ministerul Sănătății Publice și Ministerul Mediului și Dezvoltării Durabile trebuie să ia o serie de măsuri de îmbunătățire a sistemului, printre care și monitorizarea calității apei potabile care este insuficientă pentru cerințele Directivei UE.

Pentru cercetările întreprinse în teză s-a propus realizarea următoarelor obiective cu activitățile lor specifice:

- Identificarea parametrilor indicatori de calitate a apei cu alegerea metodelor de analiză și selectarea aparaturii folosite.
- Studiul calității surselor de apă pentru Municipiul Iași prin analiza indicatorilor de calitate pentru sursele de apă de suprafață (râul Prut și lacul Chirița) și sursa de apă subterană (Timișești).
- Stabilirea caracteristicilor calitative ale surselor de apă prin determinarea lunară, pe anotimpuri și anuală a indicatorilor de calitate pentru sursele de apă Prut și Timișești.
- Studiul influenței parametrilor sursei de apă asupra conținutului în substanțe organice / oxidabilitate.
- Modelarea și simularea influenței parametrilor indicatori ai apei din sursele Prut și Timișești cu ajutorul rețelelor neuronale.
- Studiul indicatorilor de calitate (oxidabilitate, clor liber, temperatură, pH, turbiditate, duritate totală) și influența acestora asupra formării THM (cloroform, bromdiclormetan, dibromclormetan, bromoform), în condițiile dezinfecției cu clor, stabilirea metodei de determinare a concentrației THM.
- Cercetări și propuneri pentru utilizarea dezinfecției cu dioxid de clor (ClO_2), ozon (O_3) și ultraviolete (UV) în scopul reducerii formării THM.
- Studiul efectelor aplicării dezinfecției cu dioxid de clor la stația Chirița după modernizările și amenajările tehnologice corespunzătoare.

Capitolul 3. Baza experimentală

3.1. Indicatori de calitate analizați în cercetare

Pentru stabilirea calității apei s-a utilizat un număr limitat de parametri / indicatori, considerați cei mai semnificativi:

- temperatura,
- pH-ul,
- oxidabilitatea,
- turbiditatea,
- conductivitatea,
- nitriții,
- amoniu,
- clorul liber și
- produșii secundari de dezinfecție - THM.

Calitatea apei la sursă și calitatea apei potabile trebuie să respecte condițiile de calitate prevăzute în standardele naționale și europene de calitate în vigoare, respectiv Directiva 98 / 83 / EEC privind calitatea apei destinată consumului uman, care a fost transpusă în legislația națională din România prin Legea nr. 458 / 2002, republicată, cu modificările și completările ulterioare (Legea 311 / 2004).

Tabel 3.1. Parametrii indicatori și metodele specifice de analiză

Nr. crt.	Parametrul indicator, UM	Metode specifice de analiză	CMA apa potabilă
1	Temperatura, °C		
2	pH, unități pH	SR ISO 10523/2009	6,5-9,5
3	Oxidabilitate, mg/LO ₂	SR EN ISO 8467/2001	5
4	Turbiditate, UNT	SR EN 7027/2001	≤ 5
5	Conductivitatea-20 °C, μS·cm ⁻¹	SR ISO 27888/1997	2500
6	Nitriți, mg/L	SR EN 26777/2006	0,50
7	Amoniu, mg/L	SR ISO 7150-1/2001	0,50
8	Clor liber, mg/L	STAS 6364/78 SR EN ISO 7393-2/2002	0,50 - intrare rețea 0,25 - capăt rețea
9	Trihalometani total, μg/L	STAS 12997 - 91	100
10	Prelevări probe	SR ISO 5667-1/2007 SR ISO 5667-3/2004	

3.2. Metode de analiză și aparatură

Parametrii / indicatori de calitate au fost determinați după metode specifice de analiză conform standardelor ISO în vigoare, tabelul 3.1.

S-au folosit următoarele echipamente / aparatură de laborator:

- pH-metre HANNA și WTW,
- turbidimetre HANNA și WTW,
- conductometrul WTW,
- spectrofotometre CADAS 100 Dr Lange și Drel / 2000 HACH și
- gaz cromatograful VARIAN 3800.

3.3. Concluzii

- În urma studiului parametrilor indicatori de calitate analizați în cercetare s-a stabilit că indicatorii cei mai semnificativi sunt: temperatura, pH-ul, substanțele organice / oxidabilitatea, turbiditatea, conductivitatea electrică, nitriții, amoniul, clorul liber și trihalometanii.
- Conform standardelor internaționale și românești s-au stabilit metodele de analiză necesare determinării parametrilor menționați cu, concentrațiile maxim admise (CMA).
- Metodele de analiză selectate sunt conform standardelor europene și naționale, fiind necesară utilizarea unor echipamente și aparaturi performante.
- Tehnicile avansate de lucru și aparatura modernă aferentă au necesitat condiții de lucru speciale și reactivi de puritate înaltă.

Capitolul 4. Studiul calității surselor naturale de apă pentru Municipiul Iași

4.1. Surse naturale de apă potabilă

Pentru alimentarea cu apă a Municipiului Iași se folosesc următoarele surse naturale de apă care se deosebesc între ele prin caracteristicile calitative, regimul de curgere și posibilitățile de captare și tratare (figura 4.1):

- Surse de apă de suprafață: râul Prut și lacul Chirița;
- Sursa de apă subterană: captarea de la Timișești.

Râul Prut este caracterizat de prezența următoarelor impurități existente în stare naturală, compoziția specifică fiind determinată de natura solurilor traversate de cursul de apă, a solurilor din bazinul de recepție, a apelor uzate deversate de diferiți agenți economici/utilizatori și a capacităților de dizolvare a gazelor din atmosferă:

- Săruri dizolvate: bicarbonați, cloruri, azotați, sulfati de Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , provenite din eroziunea rocilor, solului și datorită precipitațiilor;
- Materii în suspensie și coloidale: argile, nisip, silice, apărute ca urmare a eroziunii, inundațiilor, schimbărilor climatice;
- Compuși organici biogeni rezultați prin descompunerea materiilor organice și vegetale, antrenate de curgerea apei sau proprii ecosistemului;
- Compuși poluanți toxici, de natură organică sau anorganică, proveniți din deversarea unor efluenți insuficient epurați, de la fermele de creștere a animalelor, de la agenți economici fără racordare la sistemul de canalizare;
- Detergenți;
- Uleiuri și grăsimi rezultate din deversări de combustibili, poluări accidentale, operații de curățire a echipamentelor industriale;
- Microorganisme, viruși, protozoare, provenite din deversări ale apelor uzate contaminate cu dejecții umane sau animale, microorganisme proprii ecosistemului (Teodosiu, 2001).

Lacul Chirița format prin bararea naturală a unui curs de apă, este complet înconjurat de suprafețe uscate fără acces direct la apă și este alimentat cu apă direct din râul Prut, caracteristicile calitative fiind aproximativ aceleași cu ale acestuia sau mai mici datorită decantării naturale care are loc în lac.

Sursa de apă Timișești este o sursă de apă subterană apărută în formațiuni geologice diverse, aproape toate rocile din partea superioară a scoarței terestre având goluri, permit acumularea de apă; are o calitate foarte bună, superioară celor de suprafață menționate, concentrațiile poluanților anorganici, organici și microorganismelor fiind mult mai mici.

Sursa Timișești, datorită calității foarte bune, este preferată comparativ cu sursele de suprafață, principala problemă o constituie, cantitatea de apă insuficientă mai ales a unui oraș atât de mare ca orașul Iași.

4.2. Rezultate experimentale pentru sursa Prut

Rezultatele experimentale s-au obținut în urma analizelor asupra calității apei de suprafață râul Prut la intrare în stația de tratare a apei Șorogari. Variația lunară a parametrilor / indicatorilor de calitate pentru anii 2009, 2010, 2011, 2012 a rezultat din prelevarea zilnică a câte trei probe de apă. S-a făcut media aritmetică zilnică din cele trei valori și apoi s-a calculat media aritmetică lunară făcându-se media mediilor zilnice.

Media aritmetică (X) s-a calculat cu relația:

$$X = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i \quad (4.1)$$

în care: n este numărul total de determinări; X_i este valoarea parametrului indicator analizat.

4.3. Rezultate experimentale pentru sursa Timișești

Rezultatele experimentale din teza de doctorat și variațiile acestora, în perioada 2009-2012 pentru sursa Timișești, au fost obținute prin prelevări probe de apă de la stația Aurora și prin determinări și măsurători de parametri indicatori.

4.4. Interpretarea datelor experimentale

4.4.1. Calitatea sursei de apă Prut

Deoarece la sursele de suprafață râul Prut și lacul Chirița, caracteristicile de calitate sunt aproximativ aceleași, se prezintă doar parametrii / indicatorii de calitate pentru sursa de apă Prut.

Au fost analizate variațiile anuale a indicatorilor de calitate: temperatură, pH, oxidabilitate, turbiditate, conductivitate, clor liber și duritate totală, considerați cei mai reprezentativi pentru calitatea surselor de apă cu îndeplinirea condițiilor de calitate pentru anii în care s-a făcut cercetarea (2009, 2010, 2011, 2012) și sunt redată în graficele din figurile 4.2 - 4.8.

Indicatorul de calitate: Temperatură

Variația anuală a temperaturii este redată în figura 4.2 pentru anii 2009 - 2012. Valoarea maximă a temperaturii a fost de 26,8 °C în condiții de vară, luna iulie 2012, iar valoarea minimă înregistrată 5,4 °C în condiții de iarnă și primăvară în lunile februarie și martie 2012. Din punct de vedere al temperaturii, sursa de apă Prut se încadrează în categoria A_2 pentru sursele de apă.

Indicatorul de calitate: pH

Variația anuală a indicatorului de calitate pH, este prezentată în figura 4.3 pentru aceeași perioadă, anii 2009 - 2012. Valoarea maximă a pH-ului a fost de 8,3 în condiții de primăvară, luna aprilie 2011, iar valoarea minimă înregistrată 7,16 în condiții de toamnă în luna septembrie 2010. Din punct de vedere al pH-ului, sursa de apă Prut se încadrează în categoria A_1 pentru sursele de apă.

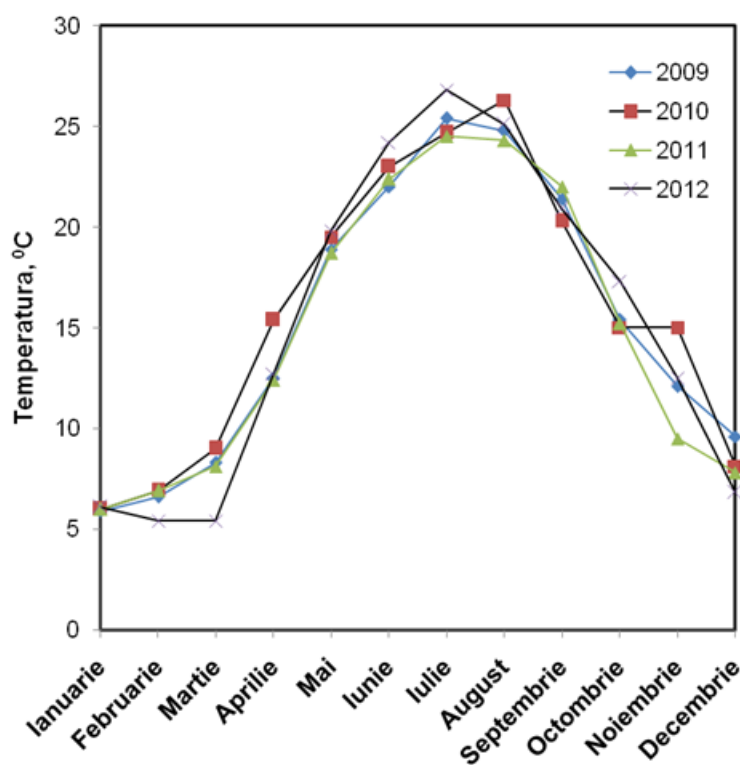


Figura 4.2. Indicatorul de calitate temperatură pentru sursa de apă Prut

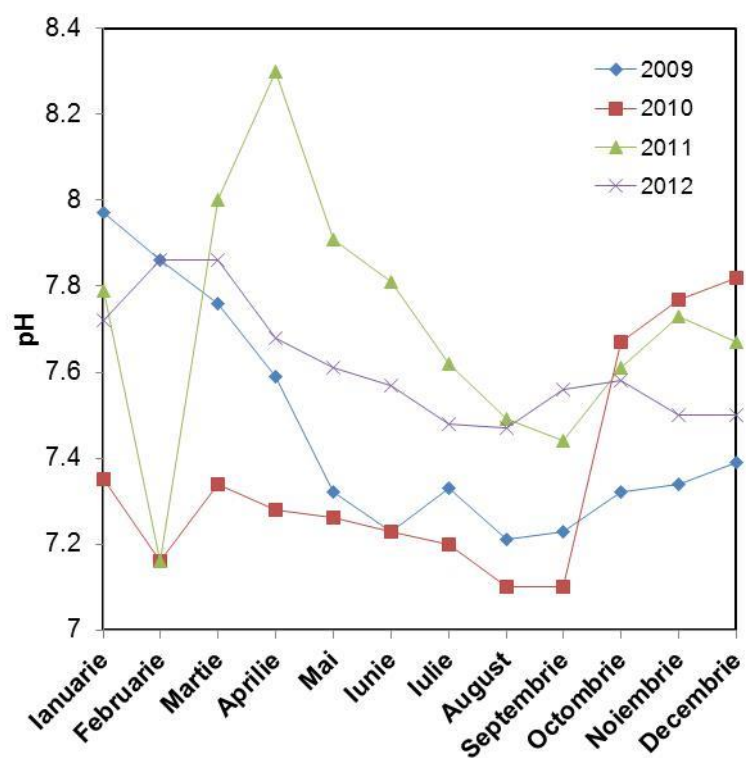


Figura 4.3. Indicatorul de calitate pH pentru sursa de apă Prut

Indicatorul de calitate: Oxidabilitate

Variația anuală a indicatorului de calitate oxidabilitate, este redată în figura 4.4 pentru aceeași perioadă: 2009, 2010, 2011 și 2012. Valoarea maximă a oxidabilității a fost de 2,23 mgO₂/L în condiții de iarnă, luna decembrie 2010, iar valoarea minimă obținută 1,35 mgO₂/L în condiții de vară, în luna iunie 2009. Din punct de vedere al oxidabilității, sursa de apă Prut se încadrează în categoria A₁ pentru sursele de apă.

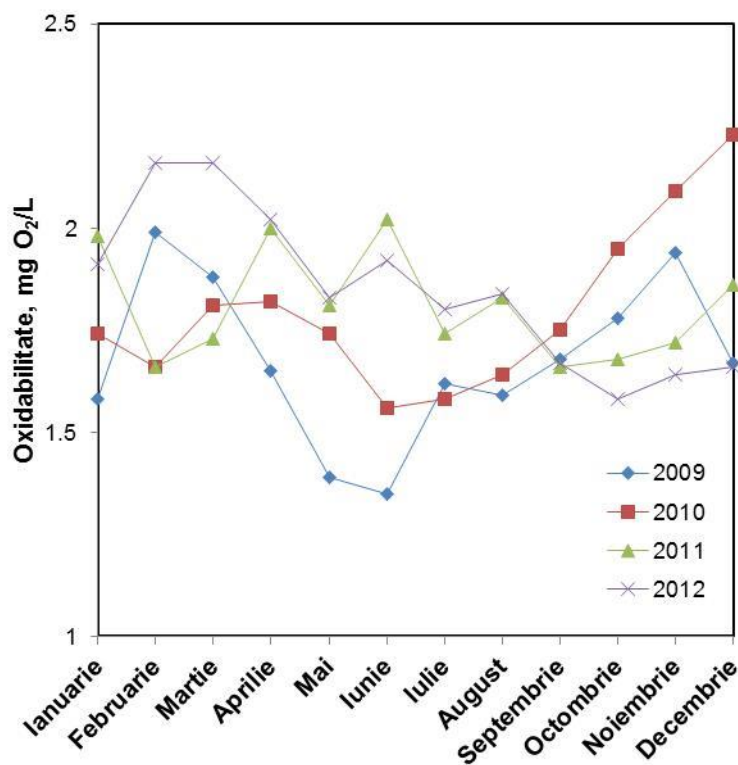


Figura 4.4. Indicatorul de calitate oxidabilitate pentru sursa de apă Prut

Indicatorul de calitate: Turbiditate

Variația anuală a indicatorului de calitate turbiditate este redată în figura 4.5 pentru perioada cercetării tezei de doctorat, anii 2009 - 2012. Valoarea maximă a turbidității a fost de 0,34 UNT în condiții de iarnă, luna ianuarie 2009, iar valoarea minimă obținută 0,02 UNT în condiții de vară, luna august, în condiții de toamnă, în lunile octombrie și noiembrie și iarnă în luna decembrie, 2011.

Din punct de vedere al turbidității, sursa de apă Prut se încadrează în categoria A₁ pentru sursele de apă.

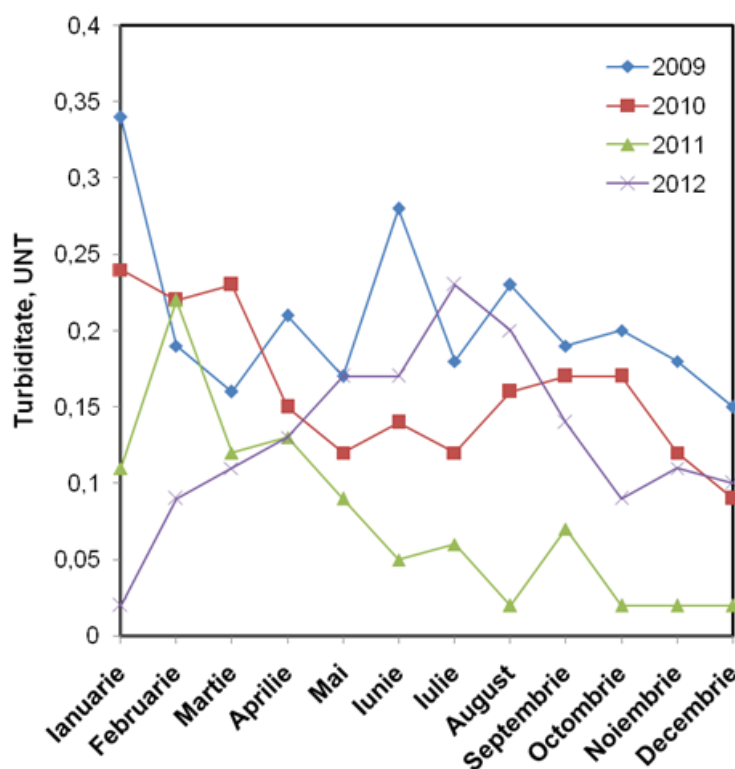


Figura 4.5. Indicatorul de calitate turbiditate pentru sursa de apă Prut

4.4.2. Calitatea sursei naturale de apă Timișești

În cercetarea efectuată pentru această teză de doctorat s-a analizat și sursa de apă subterană Timișești, iar pentru indicatorii de calitate semnificativi: temperatură, pH, oxidabilitate, turbiditate, s-a studiat evoluția în timp cu îndeplinirea condițiilor de calitate la fel ca și la sursa de apă Prut.

4.4.3. Dependența conținutului oxidabilității de indicatorii sursei de apă

4.4.3.1. Dependența conținutului oxidabilității pentru sursa Prut

S-a studiat influența perechilor de parametri (indicatori de calitate): temperatură - pH, temperatură - turbiditate, temperatură - duritate totală asupra oxidabilității pentru anii 2009-2012. În figurile următoare sunt redată aceste influențe pentru anii 2011-2012:

- figurile 4.18-4.19, redau influența temperaturii și pH-ului asupra oxidabilității;
- figurile 4.22-4.23, redau influența temperaturii și turbidității asupra oxidabilității;
- figurile 4.26-4.27, redau influența temperaturii și durității totale asupra oxidabilității;

a. Influența temperaturii și pH-ului

Se observă că oxidabilitatea crește cu scăderea temperaturii în funcție de lună, astfel:

- în anul 2011, s-a atins valoarea medie maximă de 2,02 mgO₂/L în luna iunie și un minim de 1,66 mgO₂/L în luna februarie și septembrie.
- în anul 2012, s-a obținut o valoare medie maximă de 2,16 mgO₂/L în luna februarie și martie, un minim de 1,58 mgO₂/L în luna octombrie.

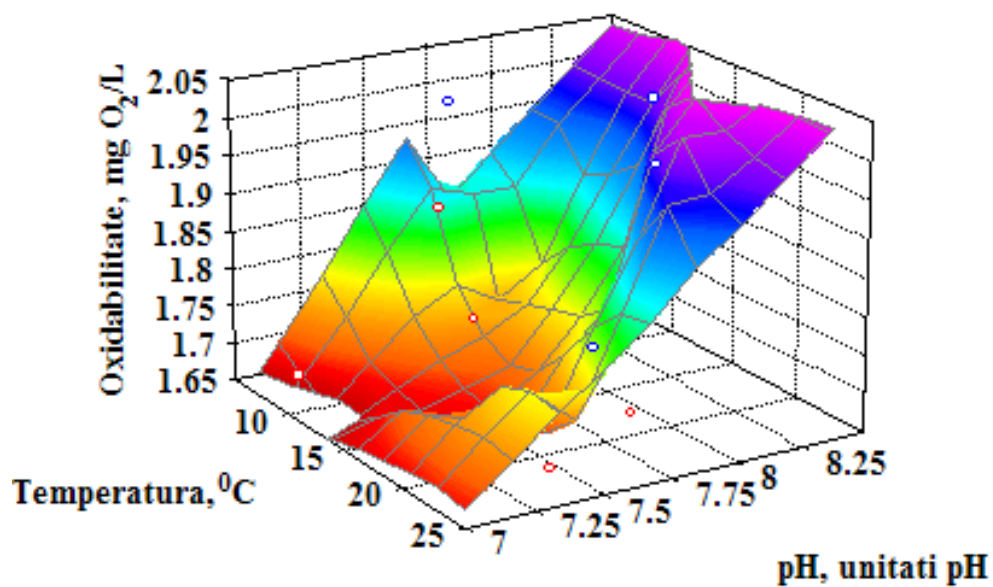


Figura 4.18. Influența temperaturii și pH-lui asupra oxidabilității - anul 2011

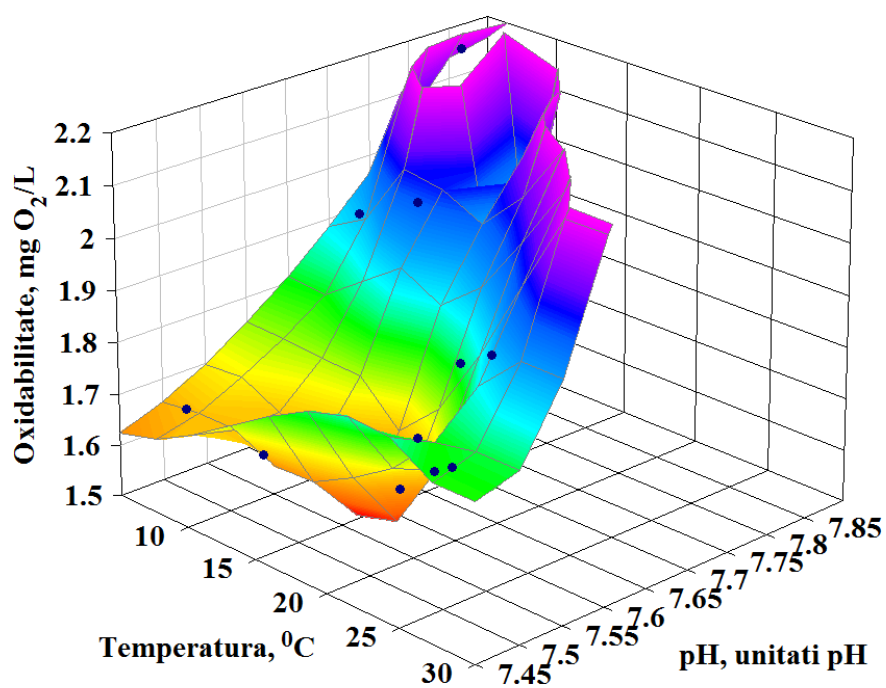


Figura 4.19. Influența temperaturii și pH-lui asupra oxidabilității - anul 2012

b. Influența temperaturii și turbidității

Se constată că, la aceleași valori ale temperaturii și la valori diferite ale turbidității (maxima 0,23 UNT în 2012 luna iulie și minima de 0,02 UNT în anul 2012 luna ianuarie), oxidabilitatea nu este influențată semnificativ.

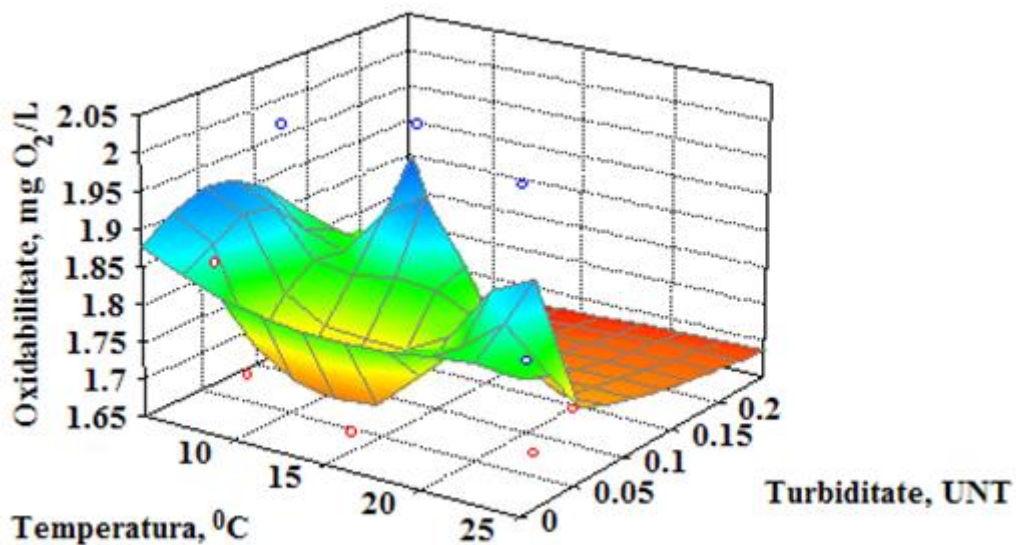


Figura 4.22. Influența temperaturii și turbidității asupra oxidabilității - anul 2011

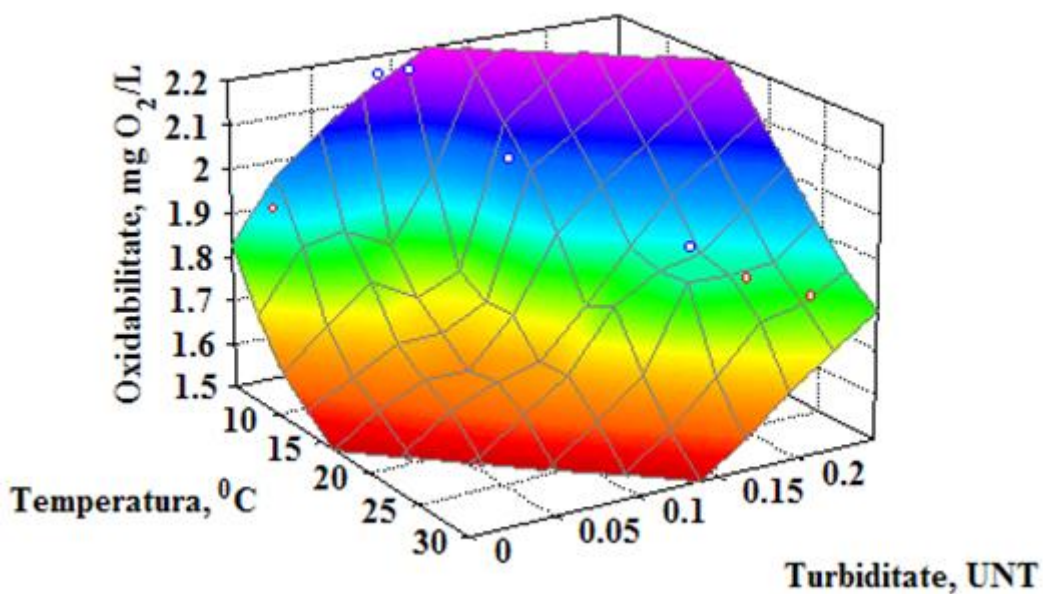


Figura 4.23. Influența temperaturii și turbidității asupra oxidabilității - anul 2012

c. Influența temperaturii și durității totale

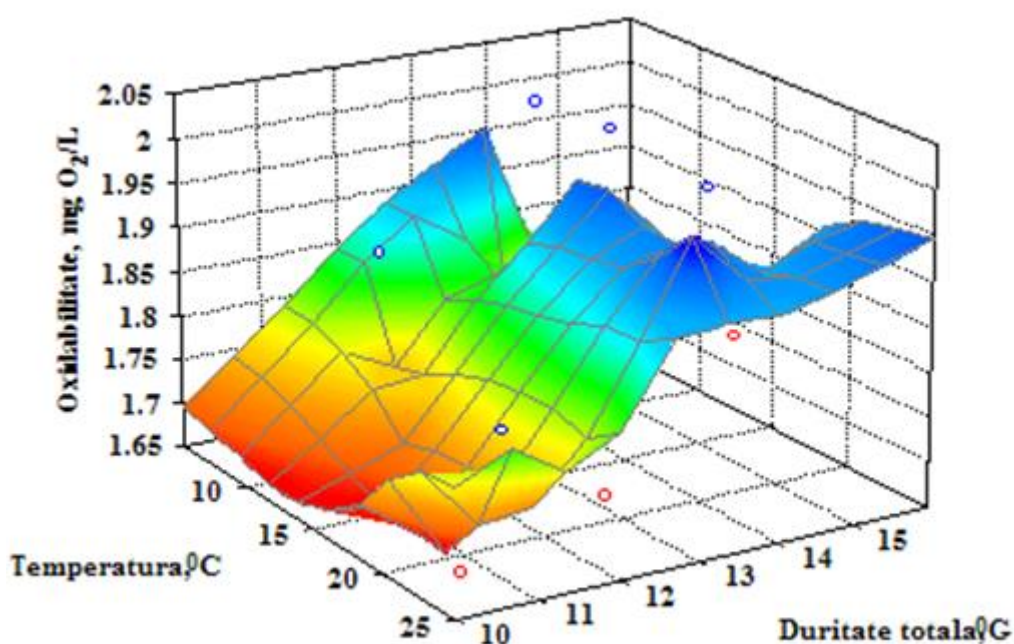


Figura 4.26. Influența temperaturii și durității totale asupra oxidabilității - anul 2011

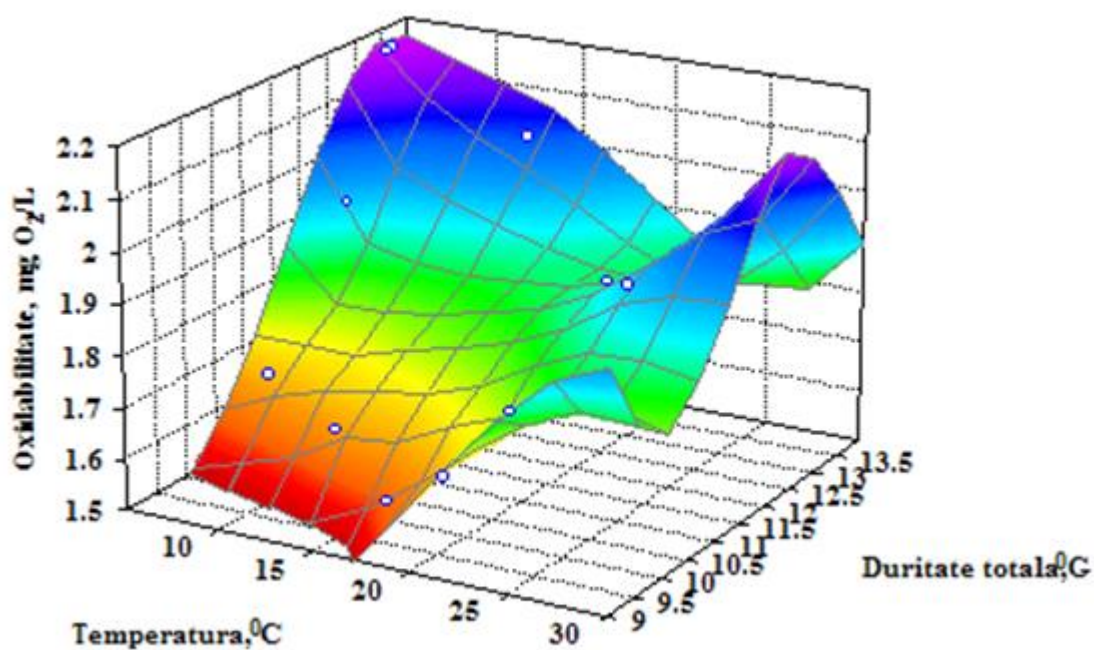


Figura 4.27. Influența temperaturii și durității totale asupra oxidabilității - anul 2012

Din cele 6 diagrame (figurile 4.18-4.19; 4.22-4.23; 4.26-4.27) se constată că oxidabilitatea a avut cea mai mare creștere în anul 2012 (2,16 mg/L în lunile februarie și martie).

În concluzie, interpretarea valorilor oxidabilității din diagrame indică faptul că:

- Oxidabilitatea este influențată de modificările de climă, de activitățile industriale și umane, generatoare a produșilor care contribuie la conținutul crescut în săruri dizolvate;
- Influența temperaturii este mai puternică, în timp ce, a turbidității și durității totale în mod evident este mai mică.

4.4.3.2. Dependența conținutului oxidabilității pentru sursa Timișești

În mod asemănător s-a analizat pentru sursa Timișești influența perechilor de parametri (indicatori de calitate) asupra oxidabilității: temperatură - pH, temperatură - turbiditate, temperatură - duritate totală pentru aceeași perioadă, anii 2009-2012.

4.4.4. Modelarea neuronală pentru sursa de apă Prut

Proprietățile surselor de apă și influențele acestora asupra calității apei sunt dificil de estimat chiar și prin metode statistice clasice. O strategie alternativă o constituie utilizarea inteligenței artificiale, respectiv a rețelelor neuronale artificiale (RNA) recomandate în literatura de specialitate (Diaconescu et al., 2013) ca instrumente robuste și capabile să modeleze sisteme complexe.

RNA se pot defini (Fausset, 1994) ca ansambluri de elemente de prelucrare simple, interconectate într-o formă specifică, care operează în paralel și urmăresc să interacționeze cu mediul înconjurător într-un mod asemănător creierelor biologice.

Stabilirea modelului neuronal la sursa Prut

Pentru modelarea neuronală s-au utilizat datele experimentale din anii 2009-2012. S-a modelat oxidabilitatea apei funcție de: temperatură, pH, turbiditate, conductivitate, clor liber și duritate totală. Datele experimentale au fost utilizate (așa cum se recomandă în literatura de specialitate): 70% pentru antrenarea RNA și restul, de 30 %, pentru validare. S-a stabilit că un model relativ simplu și cu bune performanțe (Tabelul 4.12) la antrenare este rețeaua neuronală tip MLP cu un strat ascuns cu 7 neuroni. Modelul ales este redat prin codul *MLP (6:7:1)*.

Tabel 4.12. Caracterizarea statistică a etapei de antrenare

Indicatorul statistic	Antrenare	Validare
Eroarea medie pătratică, MSE	1,99E-23	0,816705
Eroarea medie pătratică normalizată, NMSE	7,95E-26	0,004246
Eroarea medie absolută, MAE	3,91E-12	0,609849
Eroarea medie absolută minimă	9,59E-13	0,010046
Eroarea medie absolută maximă	1,11E-11	2,906521
Coeficientul de determinare, r	1	0,997985

Modelul neuronal *MLP(6:7:1)* a furnizat predicții satisfăcătoare comparativ cu datele de antrenare. Eroarea relativă medie procentuală de 1,18e-12 % s-a calculat cu relația:

$$E_{\text{rel med}} \% = \frac{|Ox_{\text{exp}} - Ox_{\text{RNA}}|}{Ox_{\text{exp}}} \cdot 100 \quad (4.2)$$

unde *Ox* este oxidabilitatea și indicii *exp* și *RNA* reprezintă valorile experimentale, respectiv predicțiile rețelei.

În figura 4.42, se prezintă datele experimentale versus datele estimate cu modelul neuronal. Diagrama evidențiază, așa cum era de așteptat pe baza parametrilor statistici, o concordanță foarte bună.

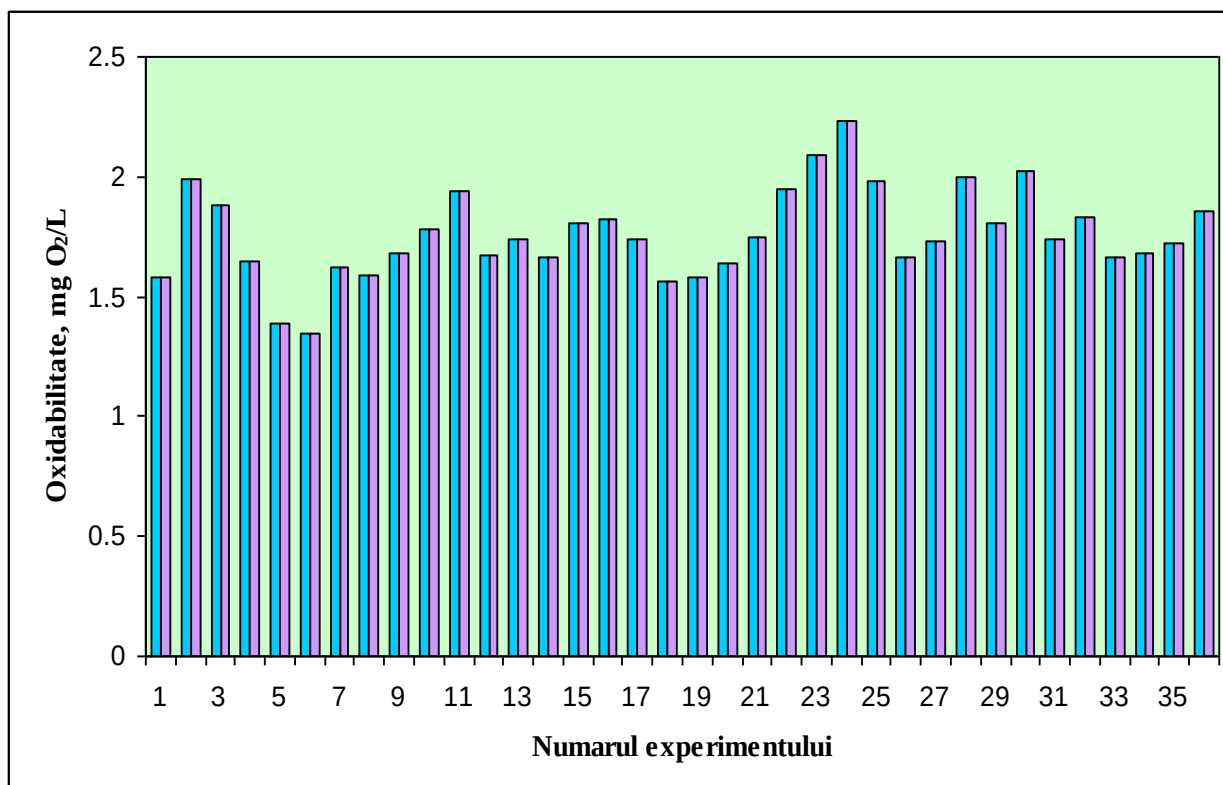


Figura 4.42. Datele experimentale și predicțiile MLP(6:7:1) în etapa de antrenare: albastru-oxidabilitatea măsurată, mov-oxidabilitatea estimată cu modelul neuronal

Modelarea neuronală efectuată a furnizat rețeaua care redă dependențele dintre datele experimentale care definesc sistemul investigat. În etapa următoare, de validare, modelul neuronal elaborat a fost aplicat pentru câteva seturi de date experimentale pentru a genera răspunsurile necesare. Testarea modelului neuronal MLP(6:7:1) s-a efectuat pe date experimentale noi, nefolosite la antrenare.

Eroarea relativă medie procentuală obținută a fost de 7,76%. Rezultate generate sunt prezentate în tabelul 4.13 și diagrama din figura 4.43.

Tabel 4.13. Performanțele MLP(6:7:1) în etapa de validare

Indicatorul statistic	Valoarea numerică a indicatorului statistic
Eroarea medie pătratică, MSE	0,022418461
Eroarea medie pătratică normalizată, NMSE	0,643451088
Eroarea medie absolută, MAE	0,139097164
Eroarea medie absolută minimă	0,082488554
Eroarea medie absolută maximă	0,259062702
Coeficientul de determinare, r	0,932011227

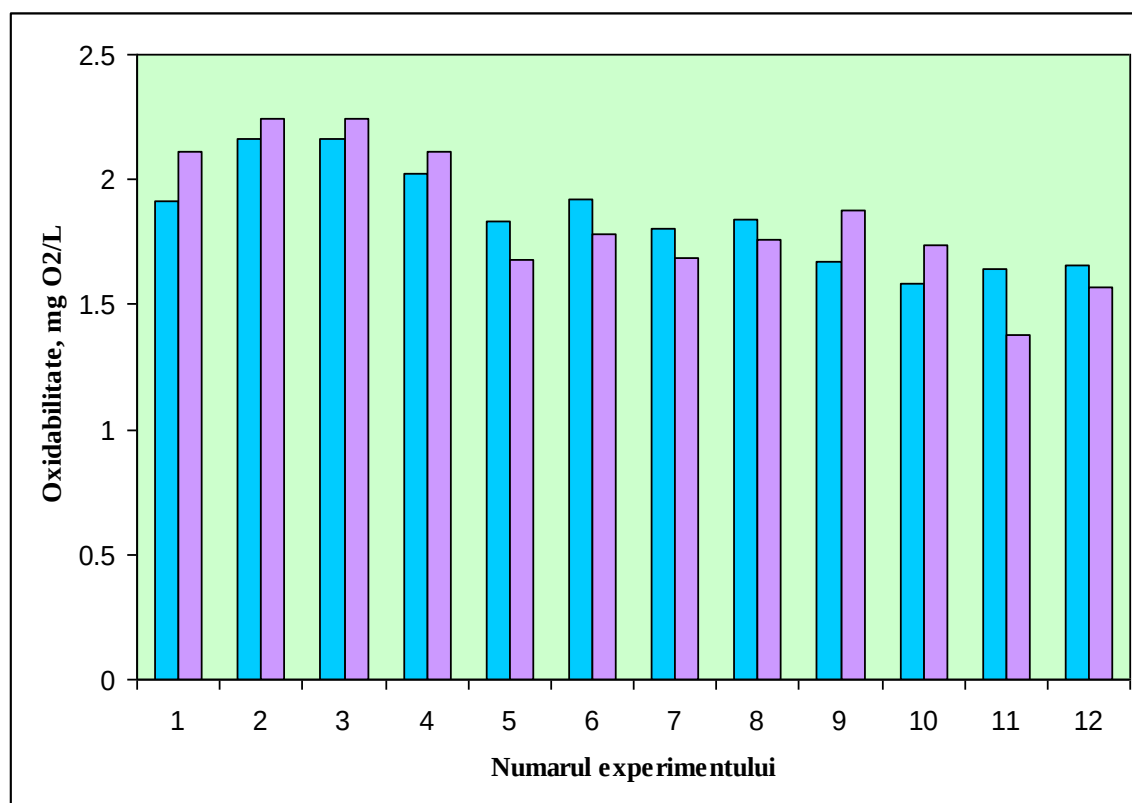


Figura 4.43. Datele experimentale și predicțiile MLP(6:7:1) în etapa de validare: albastru-oxidabilitatea măsurată, mov-oxidabilitatea estimată cu modelul neuronal

Rezultatele bune obținute în etapa de validare permit utilizarea modelului neuronal MLP(6:7:1) pentru a efectua predicții corespunzătoare unor condiții neexperimentate. Rezultatele obținute se prezintă în tabelul 4.14.

Tabel nr. 4.14. Date estimate cu MLP(6:7:1) pentru oxidabilitate funcție de parametrii studiați

Temperatura °C	pH, unitati pH	Turbiditate, UNT	Conductivitatea la 20°C μS/cm	Clor liber mg/L	Duritate totala, °G	Oxidabilitate mg O ₂ /L
6,6	7,8	0,04	629	0,43	12,7	2,10
5,9	7,91	0,11	637	0,42	13,8	2,15
6	7,92	0,13	647	0,43	13,7	2,20
13,2	7,73	0,15	587	0,47	13,9	2,07
20,3	7,66	0,19	579	0,43	12,9	1,89
24,7	7,62	0,2	562	0,49	11,7	1,98
27,3	7,53	0,25	534	0,5	10,3	1,86
25,6	7,52	0,22	535	0,47	9,25	1,96
21,4	7,61	0,16	507	0,44	9,51	1,58
17,8	7,63	0,11	486	0,48	9,74	1,62
13	7,55	0,13	521	0,5	10,4	1,79
7,3	7,56	0,14	546	0,47	11,1	1,84

În concluzie, modelul neuronal elaborat furnizează date care pot fi utilizate în conducerea automata a instalațiilor care folosesc apa din sursa Prut, ca de exemplu Complexul de tratare a apei Chirița, Iași și sistemul SCADA.

4.5. Concluzii

- S-a efectuat studiul calității surselor naturale de apă prin măsurătorile și determinările experimentale pentru Municipiul Iași.
- Datele experimentale obținute au constituit baza de date. Această bază de date rezultată în urma măsurătorilor conține un număr mare de date care au fost prelucrate statistic (calculul mediilor pentru măsurătorile repetate pe zile, luni, ani și anotimpuri).
- Pentru stabilirea calității surselor de apă s-au studiat variațiile anuale ale indicatorilor de calitate: temperatură, pH, oxidabilitate, turbiditate, conductivitate electrică, clor liber și duritate totală în perioada de cercetare a tezei, anii 2009-2012.
- S-a constatat că sursa de apă de suprafață Prut corespunde din punct de vedere calitativ categoriei de apă A₂ și valorilor stabilite prin NTPA-013 / 2002 iar sursa de apă subterană Timișești categoriei A₁ și valorilor stabilite prin același normativ.
- Pentru stabilirea modului în care indicatorii influențează calitatea apei s-au studiat dependențele perechilor de parametri (oxidabilitate, funcție de temperatură și pH; oxidabilitate funcție de temperatură și turbiditate și oxidabilitate funcție de temperatură și duritate totală).
- Reprezentările grafice arată în mod clar tipul de dependențe existente: temperatura crește conținutul în substanțe organice / oxidabilitate, pH-ul are o variație nesemnificativă și ca urmare și influența lui este mică.
- Din studiul dependențelor oxidabilității de cuplurile de parametri menționați, s-a constatat că: cea mai mare influență o are temperatura și conținutul de clor liber, așa cum se evidențiază în diagramele 3d realizate (figura 4.16-4.39), pentru sursele de apă Prut și Timișești.
- Comparativ cu sursa naturală de apă - Prut, la sursa Timișești, oxidabilitatea este influențată mai puțin de cei trei indicatori de calitate monitorizați, rămânând în continuare valabilă influența mai puternică a temperaturii și mai puțin a pH-ului, turbidității și durității totale.
- Cauzele care duc la această situație constau și în faptul că apa din sursa Timișești este mai curată fiind o apă subterană / de adâncime.
- Din același motiv ea își păstrează și calitatea (indicatorii de calitate) în timp, în sensul că aceștia nu se modifică ca cei de la o apă de suprafață cum este sursa Prut.
- Concluziile acestui studiu reprezintă informații sigure, absolut necesare asigurării calității apei prin conducerea automată cu sistem SCADA așa cum este cel organizat la Complexul Chirița.
- În scopul cunoașterii complete a surselor de apă studiate s-a efectuat o modelare în rețea neuronală artificială numai pentru sursa Prut, deoarece sursa Timișești este o sursă de adâncime și are variații în domenii cunoscute și riguros controlate.
- Modelarea neuronală s-a realizat cu scopul cunoașterii complete, în vederea folosirii acesteia în stații de apă controlate automat.
- Modelul neuronal obținut este de tip MLP (6:7:1), cu: 6 neuroni pe intrare (cei șase parametri analizați); 7 neuroni în stratul ascuns și un neuron în stratul de ieșire corespunzător oxidabilității.
- Caracterizarea statistică a modelului MLP obținut a evidențiat performanțele foarte bune ale acestuia: în faza de antrenare, erori în intervalul 10^{-11} - 10^{-26} și coeficientul de determinare ($r =$

1), în faza de validare.

- Modelul neuronal elaborat a fost folosit pentru predicție și a furnizat date care au fost verificate experimental, constatându-se o bună concordanță. În final, modelul neuronal realizat furnizează date sigure și este recomandat pentru conducerea automată a instalațiilor care folosesc apa din sursa Prut, ca de exemplu stația de tratare Chirița Iași și sistemul SCADA.
- Valorile medii ale principalilor indicatori în perioada anilor 2011-2012, pentru sursele de apă Prut și Timișești, sunt prezentate în tabelul următor:

Parametrul indicator de calitate	UM	Valori medii anii 2011-2012	
		Sursa de apă Prut	Sursa de apă Timișești
Temperatura	°C	15,29	15,83
pH-ul	unități pH	7,54	7,51
Oxidabilitatea	mg O ₂ /L	1,78	0,72
Turbiditatea	UNT	0,15	0,63
Clorul liber	mg/L	0,44	0,38
Duritatea totală	° G	12,29	13,41

- Sursa de apă Timișești nu necesită tratare, ci numai clorinare, în vederea distribuției în rețea, iar sursa Prut necesită tratare datorită caracteristicilor de calitate.
- Calitatea surselor de apă pentru Municipiul Iași, Prut și Timișești, este foarte bună și superioară unor surse de apă din țară, parametrii indicatori de calitate fiind conformi cu legislația în vigoare.

Capitolul 5. Studiul formării trihalometanilor la tratarea apei pentru potabilizare

5.1. Considerații asupra formării THM. Efecte asupra sănătății

Apa pentru a putea fi distribuită consumatorilor trebuie să îndeplinească condițiile de potabilitate și pentru aceasta este supusă procesului tehnologic de tratare care cuprinde patru etape principale, ultima fiind dezinfecția apei prin clorinare. Clorinarea apei este tehnica cea mai des utilizată pentru dezinfecția apei și distrugerea microorganismelor.

O consecință a dezinfecției apei prin clorinare este generarea produșilor secundari de dezinfecție, trihalometani (THM), iar formarea lor reprezintă principalul dezavantaj al clorinării apei.

Trihalometanii sunt compuși cancerigeni și mutageni cu efecte secundare și toxice asupra sănătății umane (Cho et al., 2003).

În tabelul următor sunt prezentate efectele asupra sănătății cauzate de către produșii secundari de dezinfecție (DBPs) din apa potabilă (Kasim et al., 2006).

Tabel 5.1. Efecte asupra sănătății datorate acțiunii DBPs

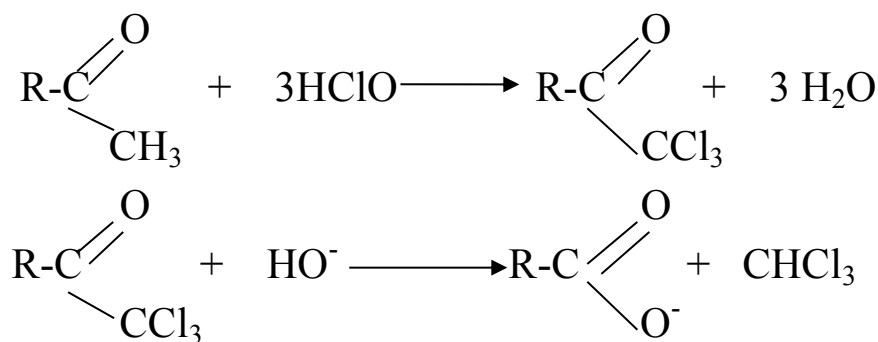
Clasa de subproduse	Compuși chimici	Efecte asupra sănătății
THM	Cloroform	Cancer de ficat, rinichi, reproducere
	Bromdiclormetan	Cancer de ficat, reproducere
	Dibromclormetan	Ficat, sistem nervos, rinichi
	Bromoform	Cancer de ficat, reproducere
Haloacetonitrili	Tricloracetoneitril	Cancere, efecte mutagene
Aldehyde și cetone halogenate	Formaldehidă	Mutagen
Halofenoli	2Clorfenol	Promotor cancer și tumori
Acizi haloacetici	Acid dicloracetic	Cancere, efecte asupra reproducerii și dezvoltării
	Acid tricloracetic	Efecte asupra rinichilor, splinei, dezvoltării

Factorii care influențează generarea produșilor secundari de dezinfecție sunt:

- încărcarea organică a apei, respectiv natura substanțelor organice și valoarea acestora; ca indicator de calitate general pentru aprecierea încărcării organice se utilizează indicatorul substanță organică (mg/L) / oxidabilitate (mgO₂/L);
- raportul între agentul de oxidare și încărcarea organică (Cl₂ / mgO₂/L);
- timpul de contact;
- pH-ul și temperatura apei;
- tehnologia folosită în tratarea apei.

Concentrațiile crescute de substanțe organice și folosirea unor doze mai mari de clor, conduc la formarea unor valori ridicate de compuși organo - halogenați, atât din grupa celor volatili (THM) cât și din categoria celor nevolatili (Duong et al., 2003).

Substanțele organice, respectiv acizii fulvici și humici din apele naturale conțin grupări cetonice (R₂C=O, R este CH₃) care reacționează cu clorul și formează THM (cloroform, bromdiclormetan, dibromclormetan, bromoform). Reacția de formare a cloroformului are loc astfel (Teodosiu, 2001):

**Figura 5.2.** Reacția de formare a cloroformului

5.2. Descrierea funcțională a stației de tratare. Indicatorii de calitate analizați

Apa pentru a putea fi bună de consum, trebuie adusă la parametrii de calitate corespunzători apei potabile și pentru aceasta trebuie supusă procesului tehnologic care are loc în stația de tratare a apei.

Stația de tratare funcționează astfel: apa brută ajunge în stația de tratare a apei, este tratată cu coagulant, iar după coagulare trece în camera de reacție și precipitare, apoi în decantoare unde are loc sedimentarea și în filtrele cu nisip unde are loc filtrarea. Apa filtrată este înmagazinată în rezervor, ajunge pentru a doua filtrare în filtrele cu cărbune activ granular, iar dezinfecția finală cu clor are loc în rezervor și de aici ajunge în rețeaua de distribuție, la consumatori.

Indicatorii de calitate analizați care influențează și formarea produșilor secundari de dezinfecție sunt: temperatura apei; pH-ul; substanța organică/oxidabilitate; clorul liber. În final s-au analizat și trihalometanii (THM).

5.3. Stabilirea metodei de determinare a concentrației THM

Trihalometanii / THM sunt produși secundari de dezinfecție (DBPs) care se formează în urma procesului de dezinfecție cu clor gazos și sunt dăunători organismului uman.

Trihalometanii analizați prin metoda gazcromatografie sunt:

- triclor-metan (cloroform CHCl_3);
- brom-diclor-metan (CHBrCl_2);
- dibrom-clor-metan (CHBr_2Cl);
- bromoform (CHBr_3).

Apa potabilă se prelevează și se conservă conform standardului, în recipiente cu închidere etanșă, iar umplerea recipientului se face până la dop. Determinarea conținutului de THM trebuie efectuată în maximum 48 ore de la prelevare, interval de timp în care probele se păstrează la frigider.

THM se extrag din apă cu izooctan și se determină gazcromatografic, utilizând un detector cu captură de electroni (ECD). Calcularea rezultatelor se face prin metoda standardului extern.

5.4. Rezultate experimentale

Măsurătorile experimentale s-au făcut la stația de tratare a apei Șorogari în perioada 2006-2009 pentru sursa de apă Prut, în condițiile dezinfecției cu clor.

5.5. Interpretarea datelor experimentale

5.5.1. Studiul formării THM la tratarea apei din sursa Prut

Figurile 5.5-5.8 redau variația concentrației trihalometanilor pentru anii 2006-2009:

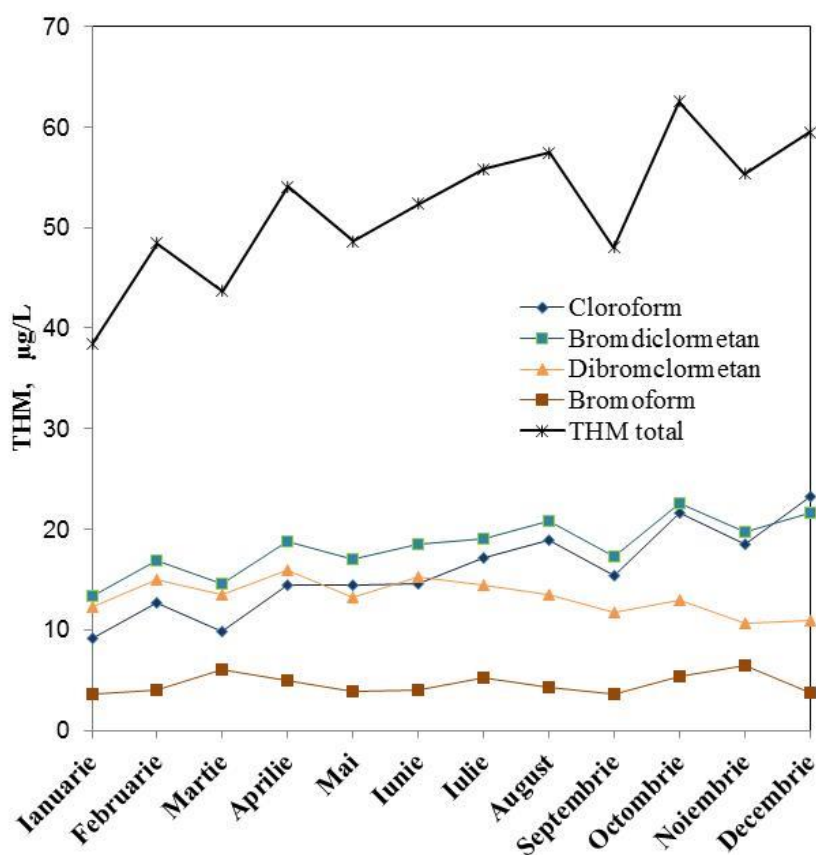


Figura 5.5. Variația THM - 2006

Se observă că variațiile lunare ale THM au următoarele valori maxime și minime în anul 2006:

- cloroformul a înregistrat valoarea maximă de 23,19 µg/L în luna decembrie și o valoare minimă de 9,20 µg/L în luna ianuarie;
- bromdiclometanul - valoarea maximă de 22,53 µg/L în luna octombrie și o minimă de 13,35 µg/L în luna ianuarie;
- dibromclometanul - valoarea maximă 15,97 µg/L în luna aprilie și un minim 10,67 µg/L în luna noiembrie;
- bromoformul - valoarea maximă de 6,43 µg/L în luna noiembrie și minima de 3,58 µg/L în luna septembrie;
- Total THM - valoarea maximă de 62,50 µg/L în luna octombrie și minima de 38,41 µg/L în luna ianuarie.

Se constată că valoarea THM Total se încadrează în limitele admise de Legea nr. 458/2002, modificată și completată prin Legea nr. 311/2004, în care concentrația maximă admisă la THM Total este 100 µg/L.

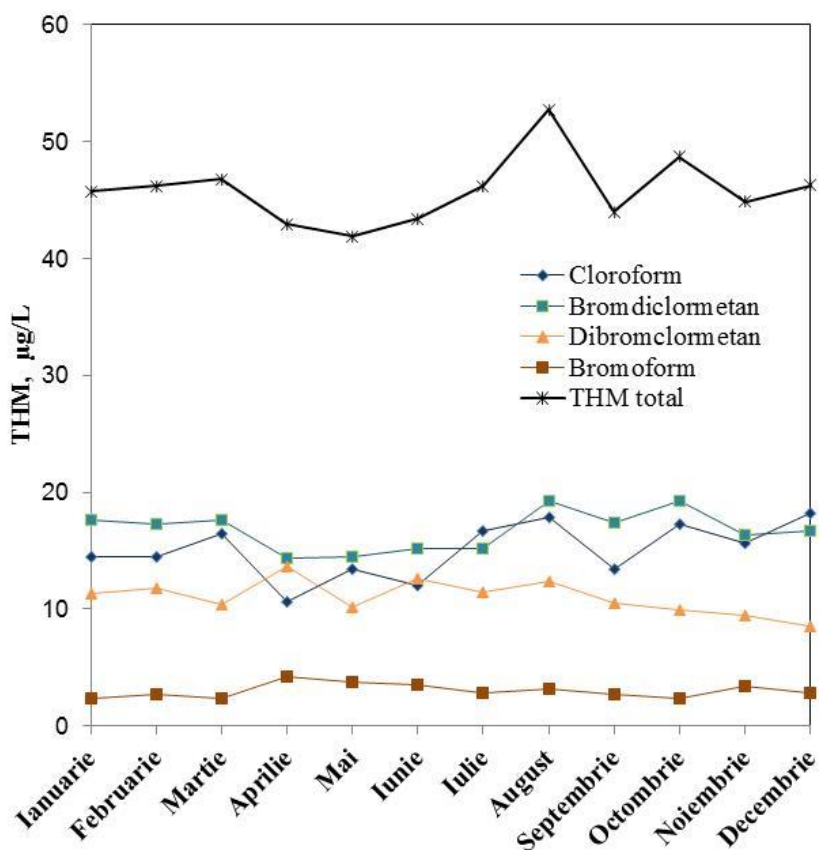


Figura 5.6. Variația THM - 2007

Se constată că valorile maxime și minime la trihalometani (THM) în anul 2007 sunt:

- la cloroform - valoarea maximă de 18,17 µg/L în luna decembrie și valoarea minimă de 10,62 µg/L în luna aprilie;
- pentru bromdiclormetan - valoarea maximă de 19,25 µg/L în luna octombrie și 14,37 µg/L în luna aprilie;
- la dibromclormetan - maxima a fost de 13,69 µg/L în luna aprilie și minima 8,52 µg/L în luna decembrie;
- bromoformul a avut valoarea maximă de 4,23 µg/L în luna aprilie și o valoare minimă de 2,31 µg/L în luna octombrie;
- THM Total a înregistrat o valoare maximă de 52,70 µg/L în luna august, o valoare minimă de 41,88 µg/L în luna mai.

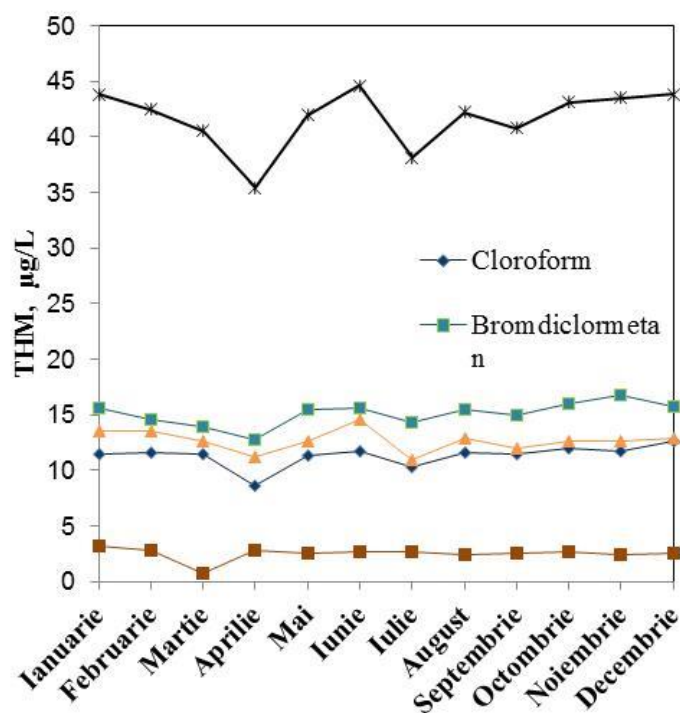


Figura 5.7. Variația THM - 2008

Se constată că valorile maxime și minime la THM în anul 2008 sunt pentru:

- cloroform - valoarea maximă de 12,65 µg/L în luna decembrie și valoarea minimă de 8,66 µg/L în luna aprilie;
- bromdiclormetan - valoarea maximă de 16,77 µg/L în luna noiembrie și o minimă de 12,75 µg/L în luna aprilie;
- dibromclormetan - valoarea maximă 14,62 µg/L în luna iunie și minimă de 10,96 µg/L în luna iulie;
- bromoform - valoarea maximă de 3,22 µg/L în luna ianuarie și minimă de 2,33 µg/L în lunile august și noiembrie;
- total THM, valoarea maximă de 44,63 µg/L în luna iunie și minimă de 35,45 µg/L în luna aprilie.

Toate valorile trihalometanilor sunt conforme concentrației maxim admise din Legea calității apei potabile nr. 458/2002 cu modificările și completările ulterioare.

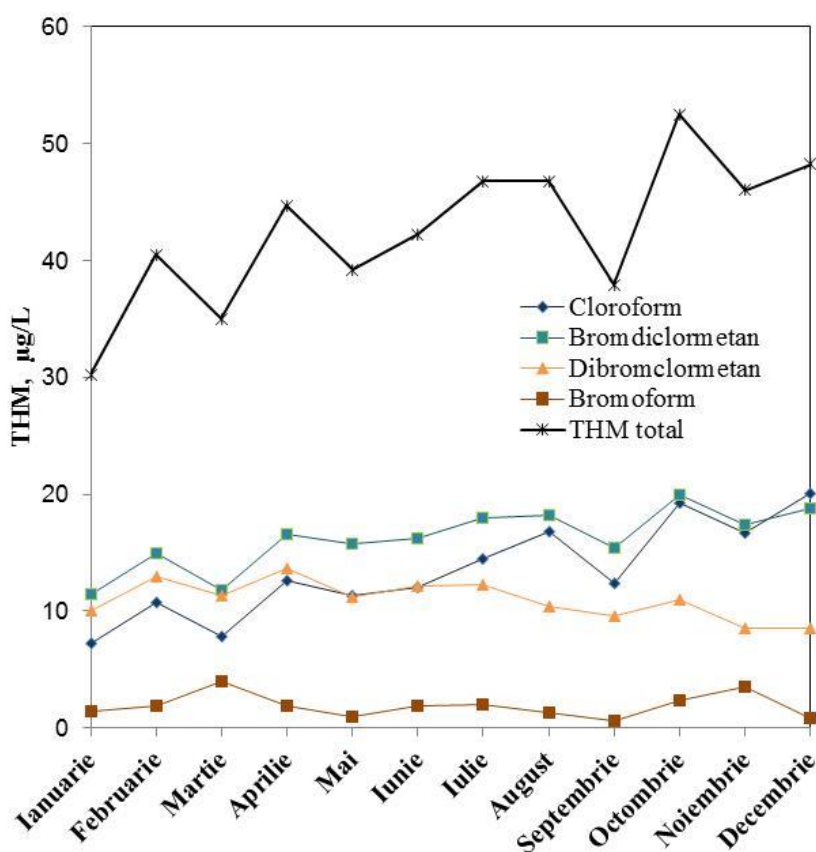


Figura 5.8. Variația THM - anul 2009

Se constată că variațiile lunare ale concentrației THM pentru anul 2009 sunt:

- pentru cloroform valoarea maximă este de 20,01 µg/L în luna decembrie și valoarea minimă de 7,30 µg/L în luna ianuarie;
- pentru bromdiclormetan valoarea maximă este de 19,90 µg/L în luna octombrie și 11,41 µg/L în luna ianuarie;
- dibromclormetanul a înregistrat valoarea maximă de 13,71 µg/L în luna aprilie și minimă 8,50 µg/L în luna noiembrie;
- bromoformul a avut valoarea maximă de 3,99 µg/L în luna martie și o valoare minimă de 0,62 µg/L în luna septembrie;
- valoarea THM Total a fost de maxim 52,45 µg/L în luna octombrie și minimă de 30,20 µg/L în luna ianuarie.

Toate variațiile semnificative ale trihalometanilor au fost vara în luna august și toamna în luna octombrie.

Rezultă că toate valorile THM în perioada 2006-2009 sunt conforme (sub 100 µg/L) cu legislația în vigoare, Legea nr. 311/2004, care modifică și completează Legea nr. 458/2002.

5.5.2. Dependența concentrației THM de parametrii sursei de apă Prut

Interpretarea datelor experimentale s-a făcut pentru sursa de apă Prut în perioada studiului de cercetare pentru elaborarea tezei de doctorat, anii 2006-2009 - figurile 5.9-5.12, redau influența oxidabilității și clorului liber asupra total THM.

Se observă influența pe care o are oxidabilitatea și clorul liber asupra Total THM iar valorile maxime și minime obținute în cercetare sunt:

- pentru anul 2006:
 - oxidabilitate valoarea maximă este de 2,56 mg/L și valoarea minimă de 2,24 mg/L;
 - clor liber valoarea maximă de 0,50 mg/L și valoarea minimă de 0,43 mg/L;
 - THM Total valoarea maximă de 62,50 $\mu\text{g/L}$ și valoarea minimă de 38,41 $\mu\text{g/L}$.
- pentru anul 2007:
 - oxidabilitate valoarea maximă este de 2,61 mg/L și valoarea minimă de 1,69 mg/L;
 - clor liber valoarea maximă de 0,57 mg/L și valoarea minimă de 0,48 mg/L;
 - THM Total valoarea maximă de 52,70 $\mu\text{g/L}$ și valoarea minimă de 41,88 $\mu\text{g/L}$.
- pentru anul 2008:
 - oxidabilitate valoarea maximă este de 2,34 mg/L și valoarea minimă de 1,53 mg/L;
 - clor liber valoarea maximă de 0,52 mg/L și valoarea minimă de 0,45 mg/L;
 - THM Total valoarea maximă de 44,63 $\mu\text{g/L}$ și valoarea minimă de 35,45 $\mu\text{g/L}$.
- pentru anul 2009:
 - oxidabilitate valoarea maximă este de 1,99 mg/L și valoarea minimă de 1,35 mg/L;
 - clor liber valoarea maximă de 0,50 mg/L și valoarea minimă de 0,42 mg/L;
 - THM Total valoarea maximă de 52,45 $\mu\text{g/L}$ și valoarea minimă de 30,2 $\mu\text{g/L}$.

Se constată influența oxidabilității și a clorului liber asupra THM Total: cu cât valoarea oxidabilității și a clorului liber este mai mică, concentrația trihalometanilor THM scade proporțional atingând valori de 30,20 $\mu\text{g/L}$.

5.5.3. Modelarea neuronală a formării THM - sursa de apă Prut

Aspectele teoretice ale modelării neuronale au fost prezentate în capitolul 4.4.4.

Pentru modelarea neuronală a formării trihalometanilor s-au utilizat datele experimentale din tabelul 5.7. S-a modelat concentrația totală a THM funcție de: oxidabilitate, clor liber, pH și temperatură. 70% dintre datele experimentale au fost utilizate pentru antrenarea rețelei și restul de 30 %, pentru validare.

Pentru învățare s-a utilizat algoritmul *Momentum* pentru rețele *MLP*, funcția de activare a fost de tip *tangentă hiperbolică*. În condițiile precizate, modelul neuronal determinat este *MLP(4:6:4:1)*.

Pentru fazele de antrenare și validare, pentru coeficientul de determinare s-au obținut valorile de 0,983 (la antrenare) și 0,921 (la validare).

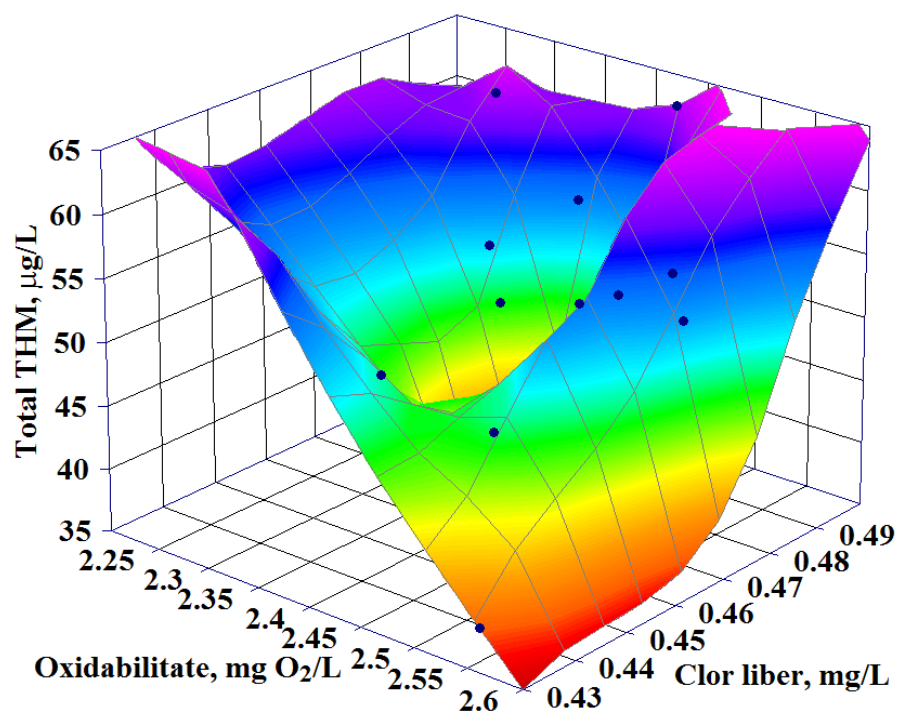


Figura 5.9. Influența oxidabilității și clorului liber asupra Total THM - anul 2006

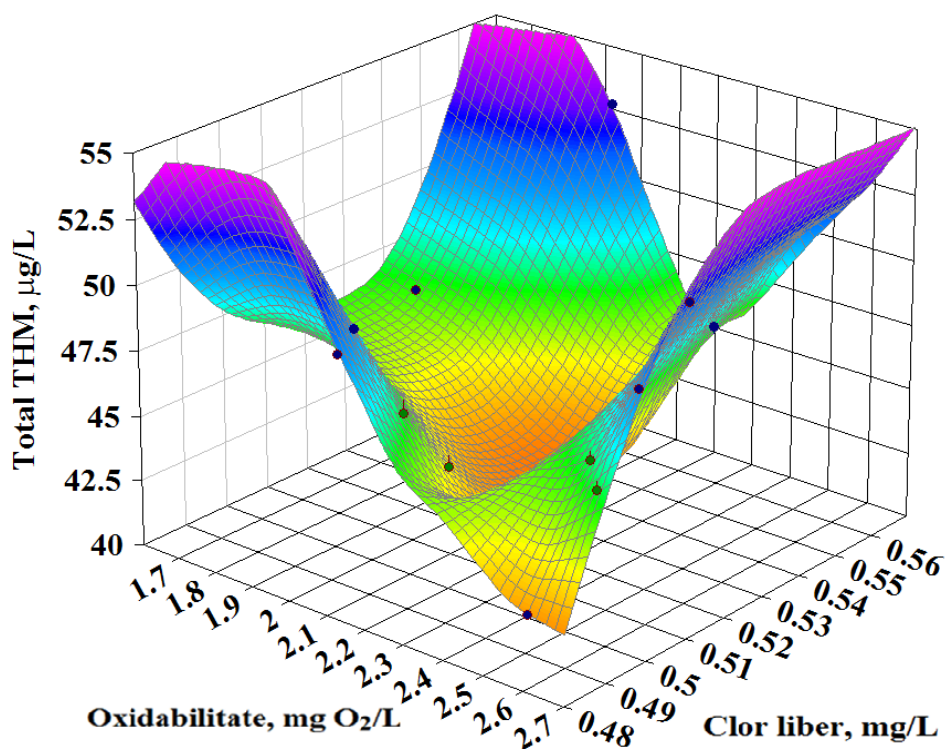


Figura 5.10. Influența oxidabilității și clorului liber asupra Total THM - anul 2007

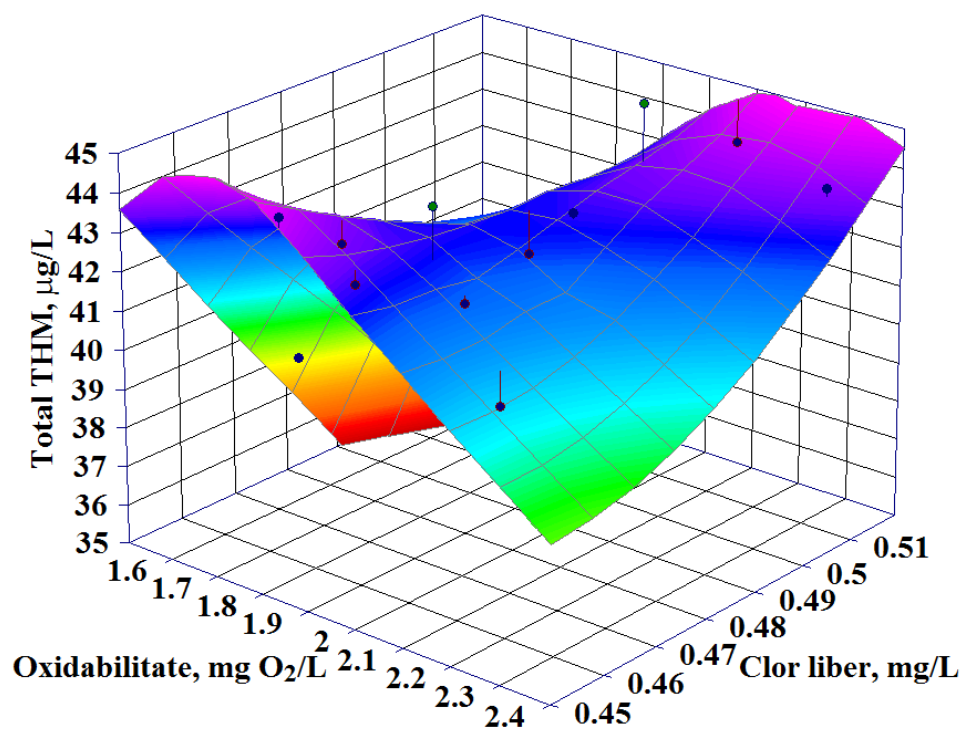


Figura 5.11. Influența oxidabilității și clorului liber asupra Total THM - anul 2008

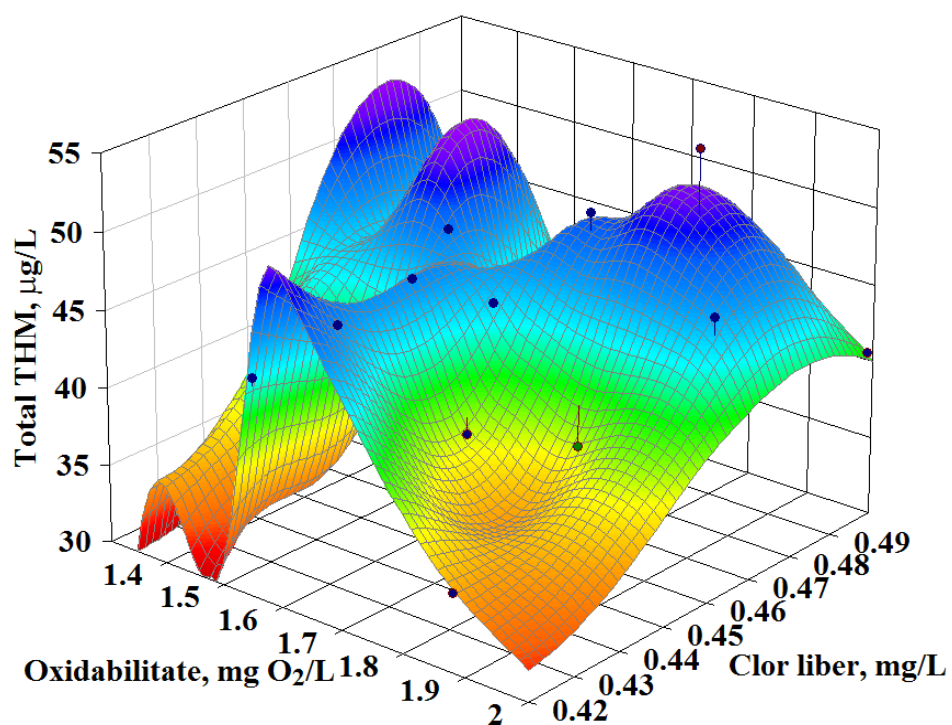


Figura 5.12. Influența oxidabilității și clorului liber asupra Total THM - anul 2009

În figura 5.21, se prezintă datele experimentale versus datele estimate cu modelul neuronal, în etapa de antrenare. Diagrama evidențiază, așa cum era de așteptat pe baza parametrilor statistici, o concordanță foarte bună.

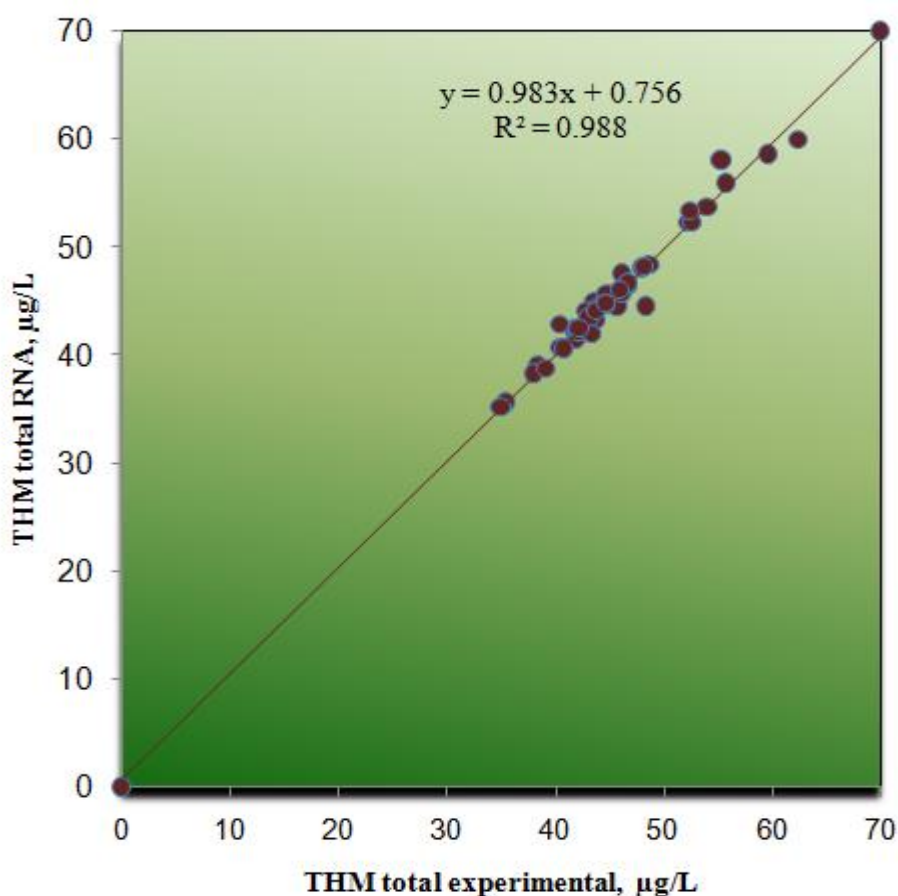


Figura 5.21. Datele experimentale și predicțiile MLP(4:6:4:1) în etapa de antrenare

Datele experimentale versus datele estimate cu modelul neuronal pentru etapa de validare sunt prezentate în figura 5.22.

Modelul *MLP(4:6:4:1)* a fost utilizat pentru predicția concentrației THM total în alte condiții decât cele experimentate. S-au generat cca 2000 de seturi de date. Toate datele obținute au fost folosite la reprezentarea grafică a dependentelor THM total de oxidabilitate și clor liber, pH și temperatură (figurile 5.23- 5.25). În tabelul 5.8 se prezintă selectiv valori numerice ale estimărilor numerice rezultate. Aceste estimări sunt necesare pentru situațiile în care concentrațiile THM sunt mari și este necesară luarea unor măsuri urgente pentru anihilarea efectelor toxice ale acestora.

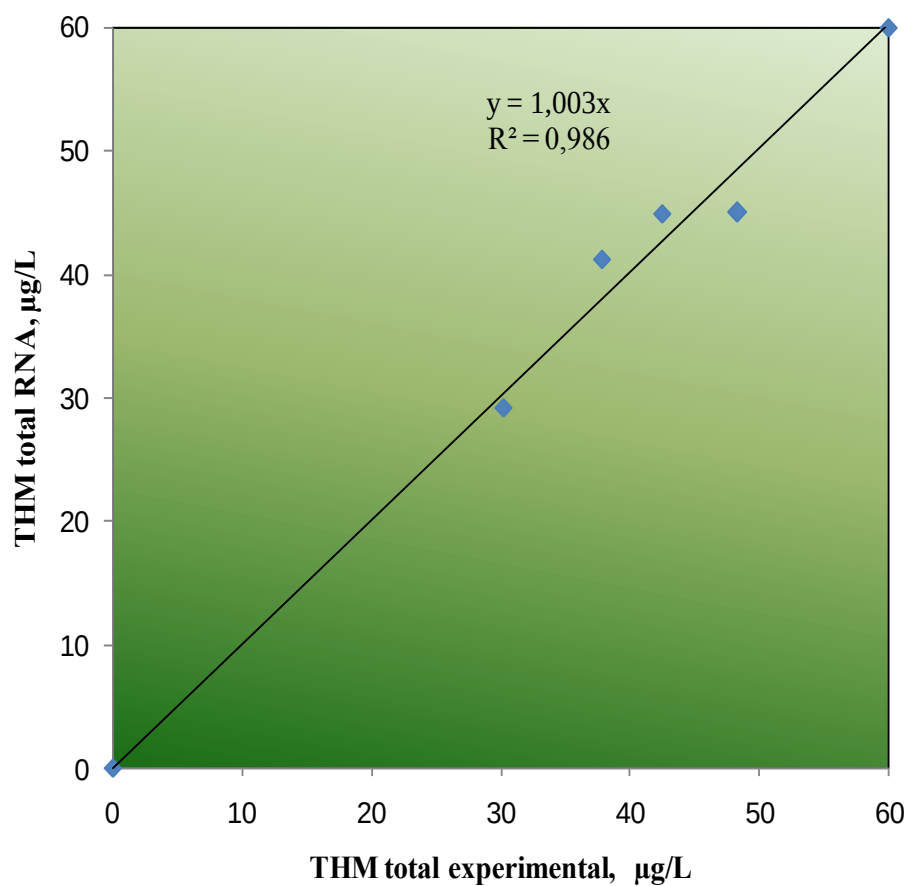


Figura 5.22. Datele experimentale și predicțiile MLP(4:6:4:1) în etapa de validare

Tabel 5.8. Date estimate cu MLP(4:6:4:1) pentru THM_{total} funcție de parametrii studiați

Număr determinări	Oxidabilitate mg O ₂ /L	Clor liber mg/L	pH unități de pH	Temperatura °C	THM total $\mu\text{g/L}$
1.	1,93	0,44	7,82	6,6	32,51
2.	2,18	0,43	7,96	5,9	36,03
3.	2,19	0,45	7,97	6,0	38,45
4.	2,04	0,47	7,78	13,2	34,43
5.	1,85	0,44	7,71	20,3	30,68
6.	1,94	0,5	7,67	24,7	32,81
7.	1,82	0,52	7,58	27,3	29,15
8.	1,86	0,48	7,57	25,6	31,03
9.	1,69	0,45	7,66	21,4	26,85
10.	1,58	0,49	7,68	17,8	32,49
11.	1,66	0,5	7,6	12,8	32,01
12.	1,68	0,48	7,7	7,3	42,53

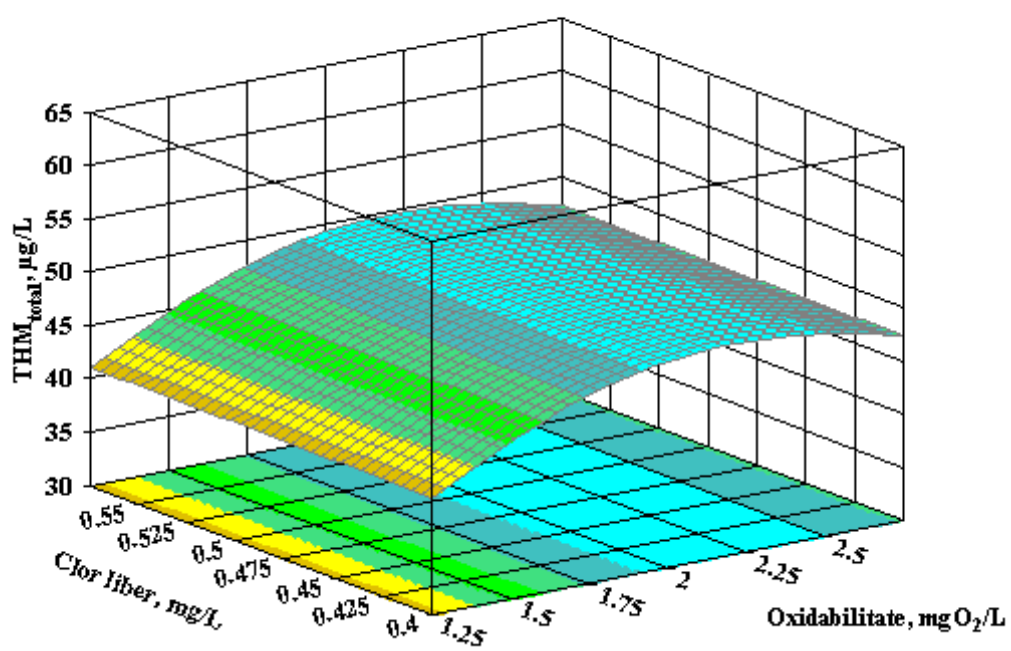


Figura 5.23. Dependența THM Total de oxidabilitate și clor liber

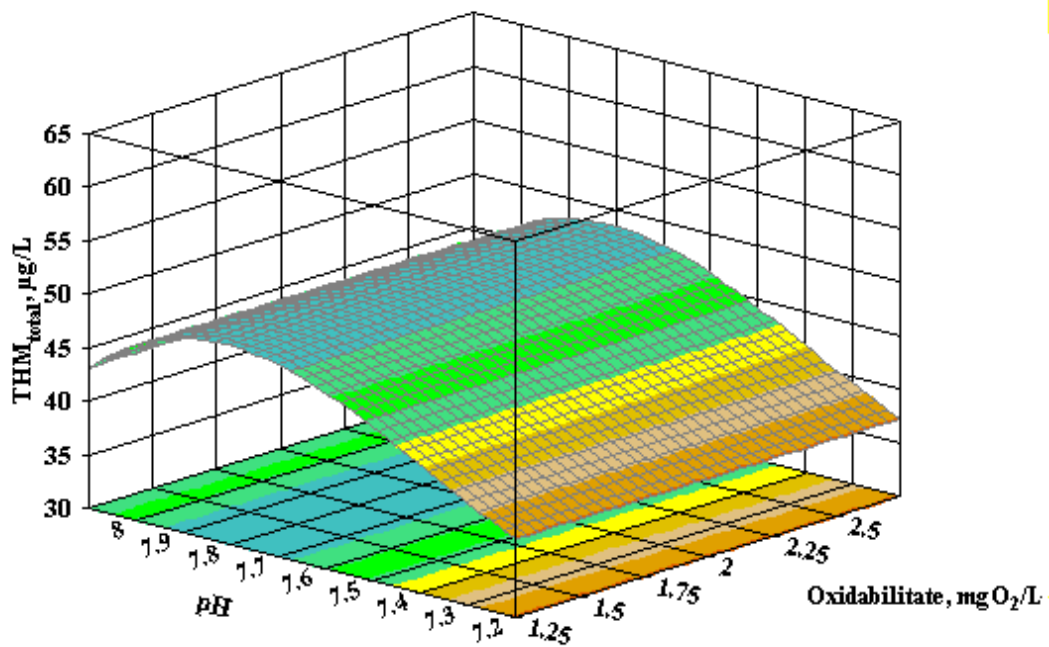


Figura 5.24. Dependența THM Total de oxidabilitate și pH

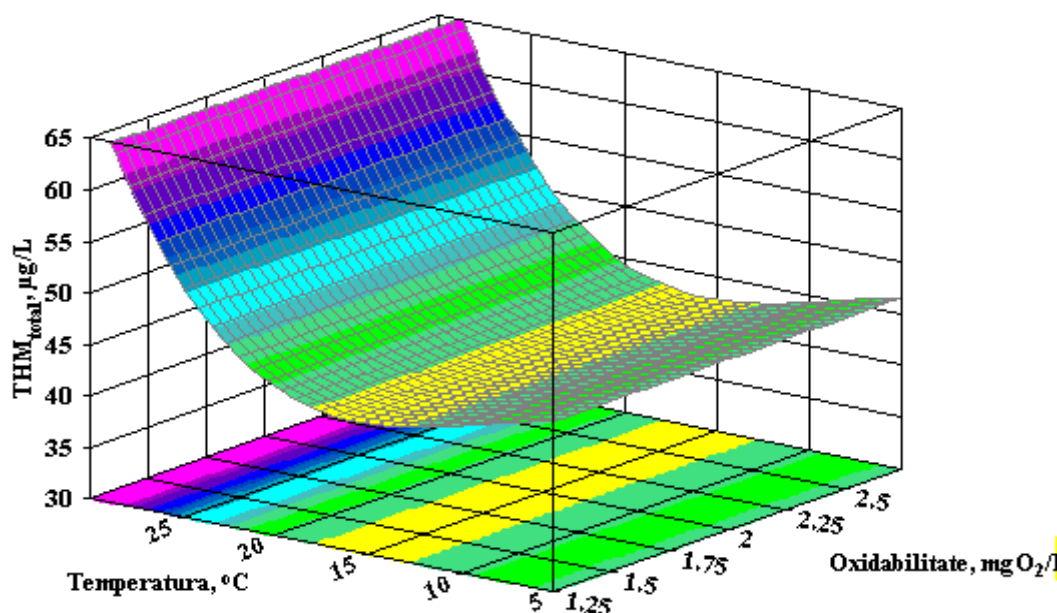


Figura 5.25. Dependența THM Total de oxidabilitate și temperatură

5.6. Concluzii

- S-au studiat aspectele privind formarea THM și efectele acestora asupra sănătății umane, observându-se că există o serie întreagă de efecte negative printre care efectul cancerigen și mutagen pe termen lung, lucru care evidențiază importanța deosebită a prezentului studiu.
- Deoarece THM se formează în urma procesului de dezinfecție a apei cu clor (Cl_2), s-a realizat prezentul studiu în acest sens.
- S-a realizat descrierea funcțională a stației de tratare și s-au evidențiat indicatorii de calitate necesari a fi analizați.
- S-a studiat și stabilit metoda de determinare a concentrației THM.
- S-au efectuat măsurători ale indicatorilor de calitate stabiliți.
- Datele experimentale culese constituite într-o bază de date consistente au fost studiate în vederea stabilirii influenței asupra concentrației THM.
- În cadrul THM Total, conținutul cel mai mare este la cloroform iar bromoformul a avut valoarea cea mai mică.
- În sensul precizat s-au urmărit influențele și variațiile separate ale THM pe componente: cloroform, bromdiclormetan, dibromclormetan, bromoform și THM Total în perioada 2006-2009, evidențiindu-se că influența cea mai mare o are cloroformul așa cum era de așteptat, fiind reprezentantul clasei THM.
- În continuare s-au analizat influențele perechilor de parametri asupra THM (oxidabilitatea și clorul liber, oxidabilitatea și pH-ul, oxidabilitatea și temperatura) în perioada 2006-2009, stabilindu-se că cea mai importantă influență asupra THM o are cuplul de parametri oxidabilitate și clor liber.

- Dată fiind importanța problemei pentru o cunoaștere completă și pentru figurarea unor direcții de anihilare a efectelor toxice s-a efectuat o modelare neuronală a procesului de formare a THM.
- Modelul neuronal este de tipul MLP (4:6:4:1) cu o caracterizare statistică foarte bună.
- Modelul neuronal obținut a fost folosit pentru predicție furnizând date importante cu privire la concentrația de THM în condiții neexperimentate.
- În final, studiul efectuat este important deoarece, mai ales prin modelul neuronal furnizat poate constitui un instrument de lucru pentru evaluarea corectă și rapidă a concentrației de THM Total în vederea luării unor măsuri de protecție imediate și eficiente.

Capitolul 6. Cercetări privind reducerea concentrației THM în apa potabilă

6.1. Utilizarea dezinfecției cu dioxid de clor

Dezinfecția apei cu dioxid de clor (ClO_2) are după unii autori o eficacitate superioară dezinfecției cu clor gazos. Acțiunea bactericidă a dioxidului de clor față de flora microbiană (*Escherichia coli* și germeni patogeni) ca și față de viruși (virusul poliomicelitic) s-a dovedit a fi mai puternică decât a clorului (Barbeau și Desjardinis, 2005).

Tratarea apei cu dioxid de clor s-a dovedit a fi eficace pentru prevenirea mirosului specific al apei. În apa de tratat, ClO_2 reacționează cu substanțele organice, cu bromurile și sărurile de amoniu și cu unele metale. Produșii de reacție ai ClO_2 cu substanțele organice prezente în apele de suprafață (de exemplu acizii humici) nu au caracter mutagen sau cancerigen.

Cel mai utilizat procedeu de obținere a dioxidului de clor se bazează pe reacția între cloritul de sodiu și acidul clorhidric:



Timpul teoretic de reacție este foarte scurt (1 minut) dar în practică se recomandă 4 - 10 minute, ținându-se cont de condițiile de amestecare. Având în vedere caracteristicile dioxidului de clor (gaz iritant, toxic, inflamabil) și ale cloritului de sodiu (oxidant puternic și inflamabil) sunt necesare măsuri speciale de protecție. Dioxidul de clor (ClO_2) este folosit, în special, pentru post-dezinfecție (Ruffell et al., 2000).

6.1.1. Protocolul experimental

Studiul de cercetare are în vedere analiza și îmbunătățirea calității apei potabile din sursa Prut, la stația de tratare, în perioada 2008-2009, folosind pentru dezinfecție ClO_2 .

Protocolul experimental a constatat în introducerea într-un tronson de conductă alimentat cu apă tratată nedezinfectată, a dioxidului de clor primit în butelii speciale și dozat între 0,5 și 1 mg/L. S-a urmărit în mod special încărcarea organică și microbiologică a apei dar și reducerea THM.

Parametrii de lucru au fost temperatura normală a apei 18 °C, presiunea 2 atmosfere, pH-ul apei 7,85, iar timpul de contact al dezinfectantului dioxid de clor cu apa a fost 8-10 minute.

Cercetarea experimentală s-a efectuat în anul 2008.

Prelevările de probe s-au făcut în acea perioadă la apa potabilă la ieșirea apei din conductă.

În această cercetare s-a urmărit în mod special acțiunea dioxidului de clor folosit la dezinfectia apei pentru sursa Prut și în mod special încărcarea organică și microbiologică a apei, analizându-se următorii parametri microbiologici: bacterii coliforme, enterococi, *Escherichia coli*, număr de colonii la 22 °C și 37 °C.

La acești parametri în această perioadă s-au înregistrat și valori de 0,0.

6.1.2. Încercări experimentale și rezultate

Pentru a observa influența dioxidului de clor asupra oxidabilității și a produșilor secundari de dezinfectie (THM), cât și acțiunea bactericidă asupra microorganismelor din apă, s-au urmărit astfel câțiva din indicatorii chimici (oxidabilitate, pH, temperatură, clor liber) și parametrii microbiologici menționați la 6.1.1. Doza de dioxid de clor folosită pentru dezinfectie 0,5-1 mg/L și un timp de contact de 10 minute. De asemenea, s-a determinat concentrația produșilor secundari de dezinfectie THM și s-a constatat reducerea formării lor după tratarea cu dioxid de clor, valorile obținute fiind între 1,17 - 10,20 μg/L.

Prelevările probelor de apă s-au făcut la intrarea apei în conducta de experiment și ieșirea apei după dezinfectia cu dioxid de clor. S-a constatat și o reducere semnificativă a indicatorilor microbiologici.

Din studiu efectuat se observă că dezinfectia cu dioxid de clor este un procedeu eficient de reducere a oxidabilității și a concentrației THM din apa potabilă.

Figura 6.2 redă variațiile oxidabilității în condiții de experiment (înainte de dezinfectie) - valoarea maximă 2,56 mg/L la proba P1 și minimă de 1,83 mg/L la P6 și rezultatele obținute (după dezinfectia cu dioxid de clor) - cu valoarea maximă de 1,85 mg/L la proba P1 și minimă de 1,36 mg/L la proba P9.

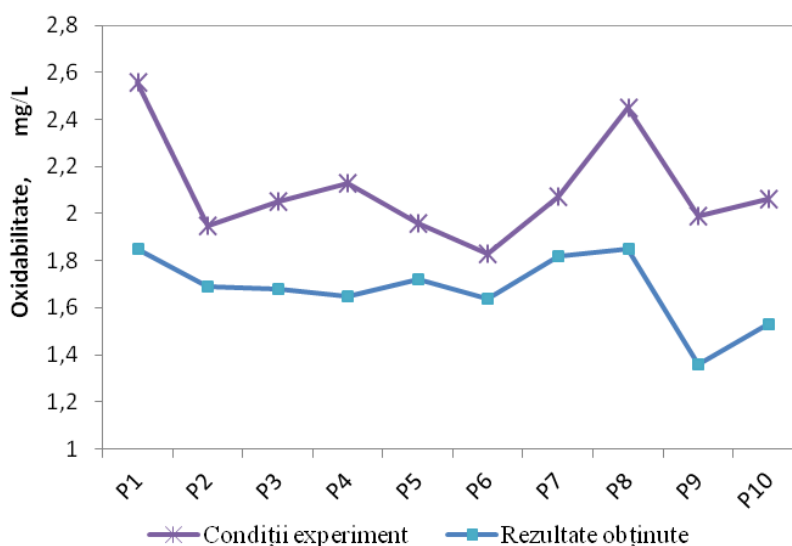


Figura 6.2. Variația oxidabilității la dezinfectia cu ClO_2 - sursa Prut

Figura 6.3 redă variația THMT după dezinfecția cu ClO_2 cu valoarea maximă de 10,20 $\mu\text{g/L}$ la proba P1 și minimă de 1,17 $\mu\text{g/L}$ la proba P10.

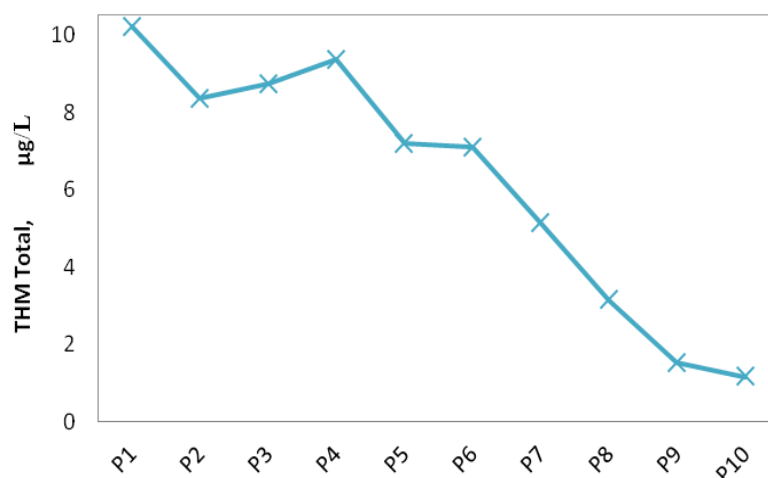


Figura 6.3. Variația THM Total după dezinfecția cu ClO_2

Se observă din figura 6.4 că valorile parametrilor microbiologici s-au redus foarte mult, astfel numărul de colonii la 37 °C a înregistrat valori între 2-8 UFC/mL înainte de dezinfecție și valori între 0-3 UFC/mL după dezinfecția cu dioxid de clor.

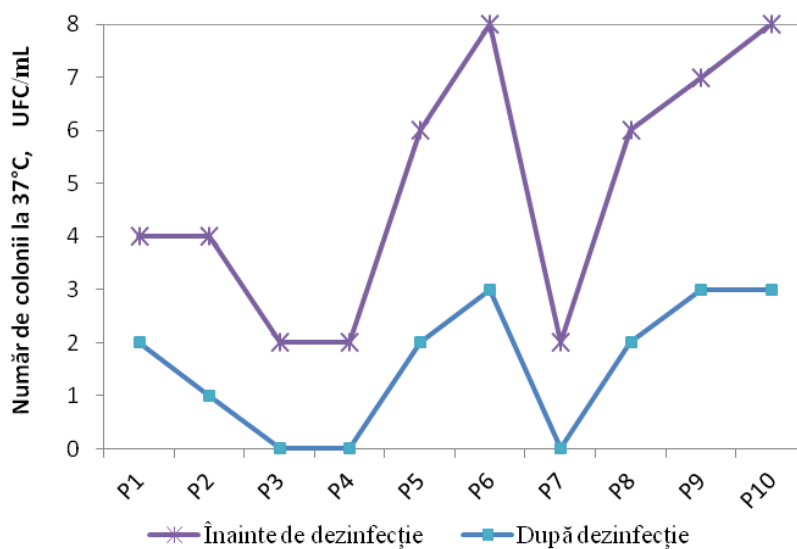


Figura 6.4. Variația numărului de colonii la 37°C - dezinfecția cu ClO_2

Indicatorii microbiologici s-au redus semnificativ la valori foarte mici sau chiar de 0,0. De asemenea, trihalometanii au înregistrat valori foarte mici de maxim 10,2 $\mu\text{g/L}$ la proba P1 și 1,17 $\mu\text{g/L}$ la proba P10.

6.2. Utilizarea ozonului pentru dezinfecție

6.2.1. Dezinfecția cu ozon

Ozonul este un oxidant ideal „curat”, neintroducând în apă sau aer substanțe nedorite, cu efecte nefavorabile, cum este de exemplu cazul clorului (John et al., 2005).

Proprietățile ozonului și în special capacitatea sa deosebită de oxidare au condus la utilizarea lui în tehnica alimentărilor cu apă.

Rezultatele obținute prin utilizarea ozonului sunt legate de următoarele efecte :

- eliminarea gustului și mirosului;
- descompunerea combinațiilor complexe ale fierului și manganului;
- decolorarea apei;
- eliminarea practic totală a fenolilor;
- diminuarea sensibilă a substanțelor cu cloroform (reducerea THM) și a detergenților;
- sterilizarea completă a apei;
- inactivarea virusilor.

Dozele uzuale folosite variază între 0,5 și 2 g/m³ și trebuie stabilite, de regulă, pentru fiecare caz în parte, prin studii speciale pe stații-pilot.

Deși utilizat ca dezinfectant în etapa finală de tratare, ozonul s-a dovedit foarte eficient în procesele de preozonizare, pentru oxidarea compușilor organici și a microorganismelor urmând ca, în ultima treaptă a tratării, cantități mici de clor să fie adăugate pentru a menține efectul dezinfectant rezidual în rețeaua de distribuție (Cohl, 2008).

6.2.2 Protocolul experimental

Studiul de cercetare s-a făcut pentru dezinfecția apei cu ozon (O₃) în vederea stabilirii acțiunii acestuia asupra indicatorilor de calitate a apei tratate din sursă de apă de suprafață.

Protocolul experimental constă în introducerea ozonului în apa tratată nedezinfectată. S-a urmărit în mod special încărcarea organică și microbiologică a apei dar și reducerea THM, doza folosită de ozon fiind de 0,5-1 mg/L.

Ozonizarea apei s-a făcut cu ajutorul unor echipamente compuse din două părți principale: generatorul de ozon și instalația pentru amestecul apei cu ozonul (turn de ozonizare cu cocs). Apa dezinfectată cu ozon este înmagazinată într-un rezervor și de aici ajunge în rețeaua de distribuție.

6.2.3. Încercări experimentale și rezultate

Încercările experimentale s-au făcut cu o instalație pilot de producere a ozonului pe o sursă de apă de suprafață. Probele de apă au fost prelevate înainte și după procesul de ozonizare.

Din variația parametrilor indicatori rezultați în urma dezinfecției apei cu ozon, se observă acțiunea sterilizantă puternică a ozonului asupra microorganismelor din apă și a reducerii formării THM, urmărindu-se în mod special parametrii microbiologici ai apei și eliminarea apariției trihalometanilor.

Valorile obținute înainte și după dezinfecția cu ozon sunt:

- înainte de experiment, valoarea maximă a oxidabilității este de 2,87 mg/L la proba P2 și 1,66 mg/L la proba P10, iar parametrii microbiologici au valori care se încadrează în limitele admise;
- după experiment (dezinfecție cu ozon) valoarea maximă a oxidabilității este de 1,51 mg/L la proba P3 și minimă de 0,47 mg/L la proba P8. THM Total a avut valoarea maximă de 2,45 $\mu\text{g/L}$ la proba P1 și minima de 0,0 $\mu\text{g/L}$ la probele P4 și P7. Parametrii microbiologici au înregistrat valori foarte mici între 0 și 8 UFC/mL.

În urma experimentului s-a constatat că dezinfecția cu ozon este mai eficientă decât dezinfecția cu dioxid de clor, ozonul are un efect mai puternic oxidant și reduce în mod semnificativ oxidabilitatea și pH, iar la trihalometani reducerea este semnificativă.

Figurile 6.7-6.8 redau variațiile indicatorilor oxidabilitate și THM Total iar figurile 6.9 și 6.10 redau variația parametrilor microbiologici bacterii coliforme și enterococi, înainte și după dezinfecția cu ozon. Se constată o reducere semnificativă a acestora.

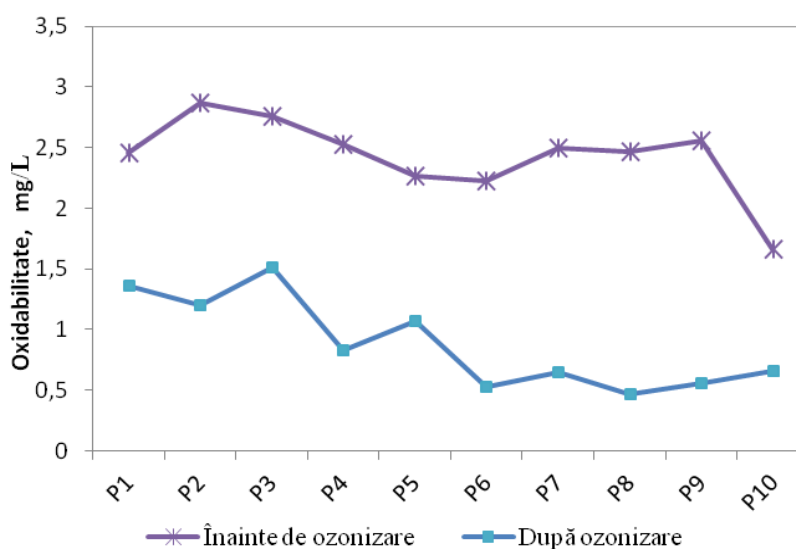


Figura 6.7. Variația oxidabilității înainte și după dezinfecția cu ozon

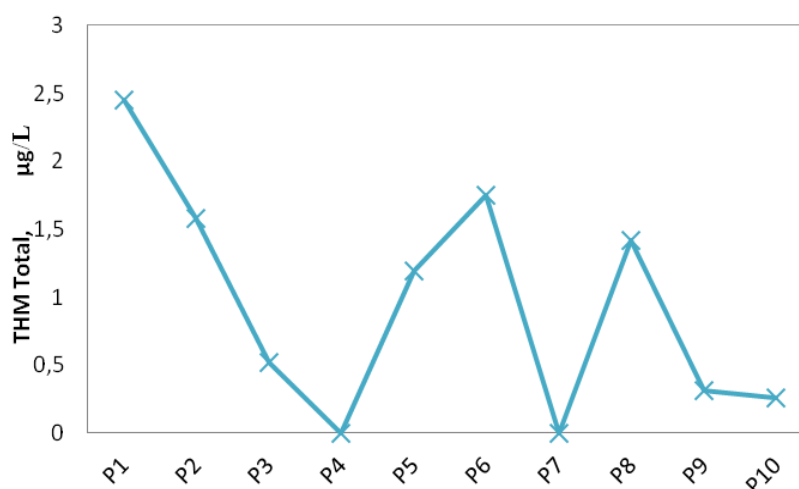


Figura 6.8. Variația THM Total după dezinfecția cu ozon

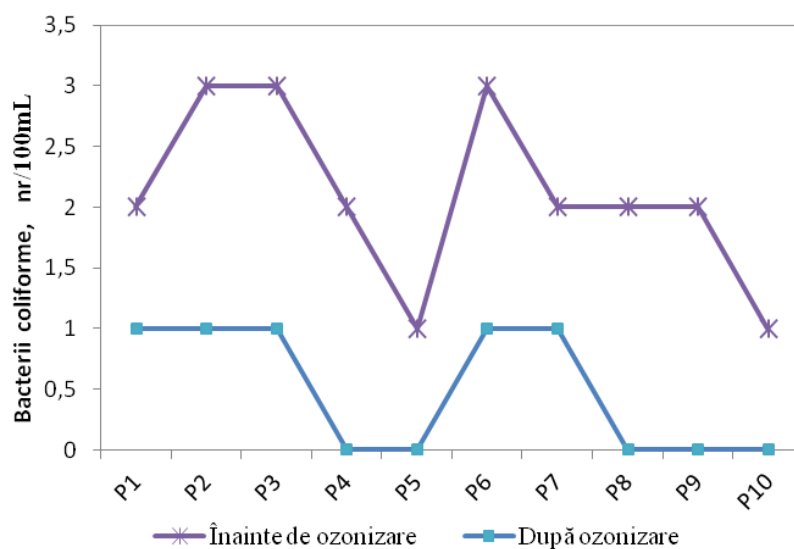


Figura 6.9. Variația bacteriilor coliforme înainte și după dezinfecția cu ozon

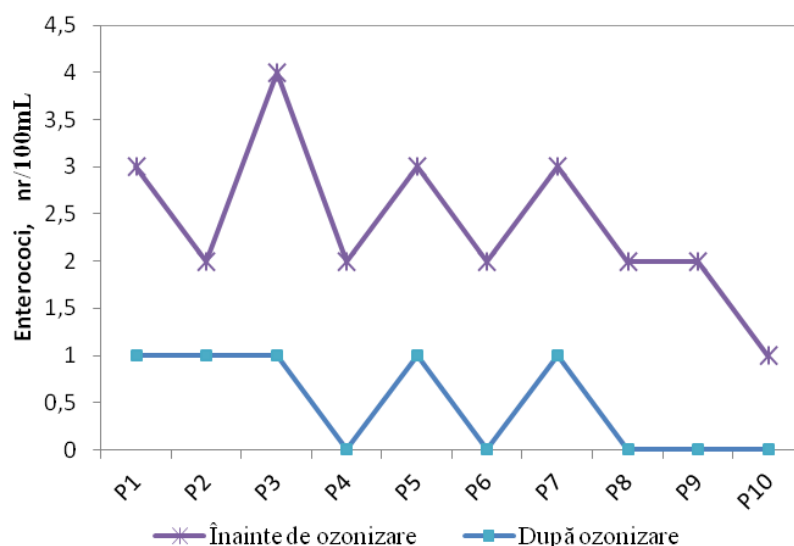


Figura 6.10. Variația enterococilor înainte și după dezinfecția cu ozon

6.3. Utilizarea radiațiilor UV pentru dezinfecție

6.3.1. Dezinfecția cu UV

Utilizarea radiațiilor UV pentru dezinfecție datează din anul 1910, după descoperirea lămpii cu vapori de mercur (1901). Efectul dezinfectant al radiațiilor UV se consideră a fi rezultatul formării radicalilor $\text{HO}\cdot$ și $\text{HO}_2\cdot$ ca urmare a iradierii apei de tratat. Acțiunea bactericidă se manifestă la nivelul ADN-ului și ARN-ului, prin alterarea funcției de reproducere a bacteriilor. Tratatamentul cu radiații UV se aplică la ape curate și transparente în instalații de capacitate mică și medie (până la $10.000 \text{ m}^3/\text{zi}$) (Bin Alam, 2001).

Factorii care influențează procesul de dezinfecție cu radiații UV includ:

- intensitatea radiației;
- randamentul de emisie;
- temperatura de emisie;
- tensiunea;
- randamentul de transmitere;
- reflexia luminii la 254 nm.

Razele ultraviolete cu o lungime de undă de 330-500 nm (300-2000 Å) sunt active din punct de vedere biologic exercitând un efect bactericid. Activitatea bactericidă maximă revine porțiunii de 254-257 nm (2540-2570 Å). Pentru producerea razelor ultraviolete se folosesc lămpi de mercur și cuarț de înaltă presiune și lămpi cu argon și mercur de joasă presiune, cu tub de sticla permeabilă pentru razele ultraviolete (Jin et al., 2005).

6.3.2. Protocolul experimental

Pentru o dezinfecție cât mai bună a apei în vederea distrugerii complete a microorganismelor s-a constatat că radiațiile ultraviolete au eficiență maximă în acest sens.

S-a stabilit un protocol experimental. Pentru dezinfecția cu ultraviolete apa care urmează să fie dezinfectată a fost expusă la radiația UV, considerată un germicid puternic care nu afectează calitatea apei.

Dezinfecția cu UV nu produce sedimentare în rețeaua de distribuție. Totuși iradierea cu UV se poate combina cu substanțe chimice dezinfectante pentru distrugerea microorganismelor și agenților patogeni din apă.

Încercările experimentale s-au făcut în anul 2008, la stația de tratare a apei Șorogari, pe un tronson de conductă amenajat special în care s-a introdus apă tratată dezinfectată și radiații ultraviolete UV.

6.3.3 Încercări experimentale și rezultate

Din experiment rezultă influența radiațiilor ultraviolete asupra parametrilor indicatori de calitate analizați pentru sursa Prut în perioada experimentului.

În cercetare s-a folosit o lampă UV JP monocromatică cu o lungime de undă de 254 nanometri, doza UV folosită: 30-55 mJ/cm², test cu rază de lumină focalizată în conductă închisă, perpendicular pe direcția de curgere a apei.

Recoltarea probelor de apă potabilă s-a făcut la începutul experimentului - intrarea apei în conducta de dezinfecție cu UV și la sfârșitul experimentului - ieșirea apei din conducta de dezinfecție, urmată de analizele de laborator ale acestora.

S-a constatat o reducere semnificativă a indicatorilor microbiologici, la care s-au înregistrat și valori de 0,0.

Se observă acțiunea dezinfectantă a radiațiilor UV asupra microorganismelor din apă, urmărindu-se în mod special toți parametrii / indicatorii microbiologici: bacterii coliforme, enterococi (Streptococi fecali), Escherichia coli (E. coli), număr de colonii la 22 °C și 37 °C.

S-a constatat că după toate cele patru procedee de dezinfecție folosite în tratarea apei: cu clor, dioxid de clor, ozon și UV, se obține o apă corespunzătoare din punct de vedere microbiologic, valorile indicatorilor microbiologici atingând valori de 0,0.

O sinteză a concentrațiilor optime ale agenților de dezinfecție utilizați pentru diferite microorganisme este prezentată în tabelul 6.6 (Koivunen și Tanski, 2005).

Din tabel rezultă că, ozonul este agentul de oxidare cel mai eficient (doza minimă la o eficiență maximă).

Sunt necesare procedee noi care să contribuie la eliminarea mai eficientă a bromurilor și bromatilor, precum și a pesticidelor, agenților patogeni și a altor micropoluanti prezenți în apele de suprafață.

Tabel 6.6. Concentrațiile optime ale agenților dezinfectanți pentru inactivarea microorganismelor

Agent dezinfecție	Clor Ct (mg·min/L)	ClO ₂ Ct (mg·min/L)	Ozon Ct (mg·min/L)	UV($\lambda=253,7\text{nm}$) Lt (mW·s/cm ²)
<u>Microorganisme</u>				
Escherichia coli	0,034-0,05	0,4-0,75	0,02	6,0
Bacillus S	-	-	0,10	16,0
Polio 1	1,1-2,5	0,2-6,7	0,1-0,2	48,0
Rotavirus Phage f2	0,01-0,05	0,2-2,1	0,06	-
Giardia lamblia	0,08-0,18	-	-	-
Giardia muris	47-150	-	0,5-0,6	-
Cryptosporidium	30-630	7,2-18,5	1,8-2,0	-

6.4. Concluzii

- Din studiul efectuat au rezultat, ca fiind cele mai eficiente două procedee de reducere a concentrației THM în apa potabilă: dezinfecția cu dioxid de clor și cu ozon.
- S-a studiat utilizarea dezinfecției cu dioxid de clor, ClO₂, stabilindu-se un protocol experimental.
- Experimentele efectuate au arătat că, în urma dezinfecției cu ClO₂, a rezultat o reducere semnificativă a THM.
- Deoarece la dezinfecția cu dioxid de clor există posibilitatea ca accidental să persiste o încărcare minimă microbiologică, s-a studiat posibilitatea utilizării unui nou procedeu de dezinfecție.
- Noul procedeu care se recomandă constă în dezinfecția apei cu ozon (O₃).
- Acesta s-a aplicat experimental la o sursă de apă de suprafață folosind o instalație pilot mobilă de producere a ozonului de la Bistrița Năsăud.
- S-a stabilit protocolul experimental aferent, măsurătorile efectuate au evidențiat superioritatea netă a acestei metode avansate de dezinfecție dar și dezavantajul unui cost economic de producție foarte ridicat (necesită un consum foarte mare de energie electrică

pentru producerea ozonului).

- Rezultatele microbiologice au fost corespunzătoare, înregistrând și valori de 0,0 la parametri microbiologici: bacterii coliforme, enterococi (streptococi fecali), *Escherichia coli* și număr de colonii la 22 °C și 37 °C.
- În urma cercetării s-a propus un alt nou procedeu de dezinfecție finală prin utilizarea radiațiilor ultraviolete, UV, la ape curate și transparente.
- Pentru acest procedeu, s-a elaborat un alt protocol experimental.
- Procedul de dezinfecție cu UV s-a aplicat experimental la stația de tratare a apei Șorogari.
- Determinările experimentale au arătat superioritatea acestui procedeu din punct de vedere al eficienței tehnologice și au sugerat un dezavantaj major, acela al costurilor economice de producție.
- Prin folosirea radiațiilor ultraviolete, s-a obținut o apă cu o reducere totală a parametrilor microbiologici:
 - bacteriile coliforme exprimate în nr/100mL s-au redus de la 1 în apa tratată la 0,0 în apa sterilizată cu UV;
 - enterococii/streptococii fecali (SF) de la 1 nr/100mL s-au redus la 0,0 nr/100mL;
 - *Escherichia coli* s-a redus de la 1 nr/100 mL la 0,0 nr/100 mL;
 - numărul de colonii la 22 °C / mL, s-a redus de la 6 la 0,0 și numărul de colonii la 37 °C / mL s-a redus de la 4 la 0,0 deci, microorganismele au scăzut considerabil și nu au supraviețuit în urma sterilizării finale cu UV, eficiența dezinfecției fiind de peste 90% în experiment.
- S-a constatat o scădere semnificativă a concentrației de THMT de la 45,50 μg/L pentru dezinfecția cu clor, la 6,19 μg/L pentru dezinfecția cu dioxid de clor și la valoarea de 0,95 μg/L pentru dezinfecția cu ozon.
- Dintre procedeele noi studiate se poate constata că, pentru reducerea conținutului de THM, tehnologia cea mai adecvată, dar nu cea mai economică este dezinfecția cu dioxid de clor sau ozon, iar pentru reducerea totală a încărcării microbiologice a apei este utilizarea dezinfecției finale / sterilizării cu radiații UV, pentru asigurarea unei ape potabile sanogene și curate.

Capitolul 7. Aplicarea dezinfecției cu dioxid de clor la stația Chirița

7.1. Amenajări tehnologice

Pentru retehnologizarea stației de tratare a apei Chirița cu un debit de 1150 L/s (4140 m³/h), s-au utilizat construcțiile existente, care au fost modernizate, dotate cu utilaje, instalații și echipamente performante dar și cu un sistem de monitorizare și comandă automat, SCADA.

Retehnologizarea s-a făcut pentru debitul de 4140 m³/h , amenajările tehnologice s-au realizat eşalonat, după un grafic care a asigurat funcționarea stației, pe perioada de execuție, cu un debit de 600 L/s, în condițiile amenajărilor existente.

7.2. Calitatea apei potabile în condițiile dezinfecției cu dioxid de clor

Apa potabilă rezultată în urma procesului de dezinfecție cu dioxid de clor are o calitate superioară apei potabile obținută în urma sterilizării cu clor gazos. Dioxidul de clor reduce semnificativ oxidabilitatea apei și elimină generarea produșilor secundari de dezinfecție, THM. Variația oxidabilității și THMT formați sunt prezentate în figura 7.1, respectiv 7.2.

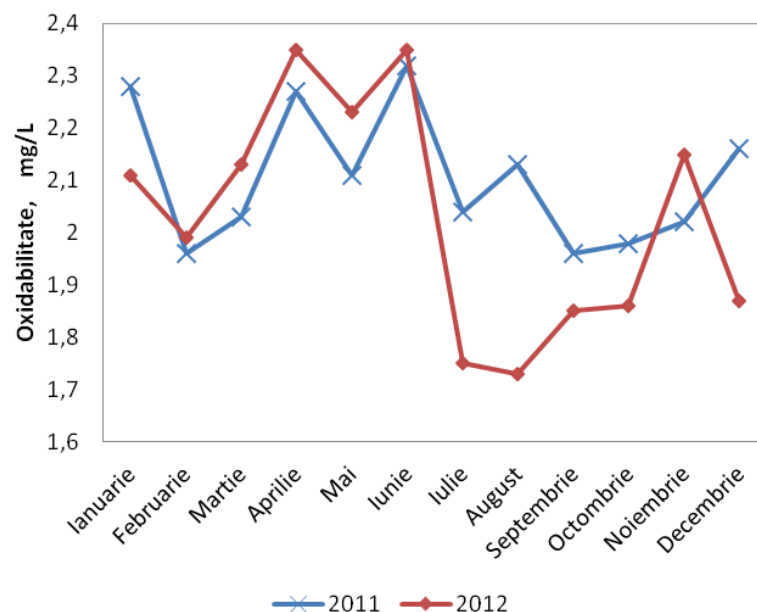


Figura 7.1. Variația oxidabilității în apa potabilă din sursa Prut - anii 2011-2012

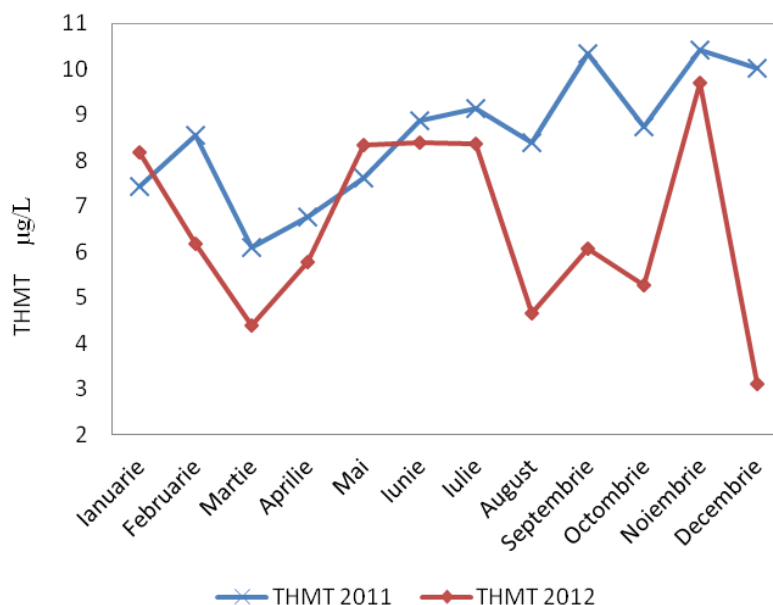


Figura 7.2. Variația THM Total din sursa Prut - anii 2011-2012

Se constată variația oxidabilității și valorile maxime și minime pentru sursa de apă Prut pentru anii:

- 2011, valoarea maximă de 2,32 mg/L în luna iunie și minimă de 1,96 mg/L în lunile februarie și septembrie;
- 2012, valoarea maximă de 2,35 mg/L în lunile aprilie și iunie și minimă 1,73 mg/L în luna august.

Se observă și variația trihalometanilor totali cu valorile maxime și minime obținute în apa potabilă din stația de tratare, înregistrându-se:

- în anul 2011 valoarea maximă de 10,42 $\mu\text{g/L}$ în luna noiembrie și valoarea minimă de 6,11 $\mu\text{g/L}$ în luna martie;
- în anul 2012 valoarea maximă de 9,70 $\mu\text{g/L}$ în luna noiembrie și minimă de 3,12 $\mu\text{g/L}$ în luna decembrie.

Astfel, se constată o scădere semnificativă în această perioadă (2011-2012) a valorii THMT la 6 $\mu\text{g/L}$ prin dezinfecția cu ClO_2 comparativ cu valoarea THMT de 45,50 $\mu\text{g/L}$ din perioada 2006-2009 la dezinfecția cu clor, în condițiile stației de tratare.

Toate valorile oxidabilității sunt sub 5 mg/L și ale THM Total sunt sub 100 $\mu\text{g/L}$, în conformitate cu Legea calității apei potabile nr. 458/2002, republicată, cu modificările și completările ulterioare (Legea nr. 311/2004).

Valoarea parametrului / indicator clor liber trebuie să fie 0,5 mg/L la ieșirea apei din stația de tratare (rezervor) și 0,25 mg/L în rețeaua de distribuție conform aceleiași legislații.

7.3. Concluzii

- S-a studiat aplicarea procedurii dezinfecției cu dioxid de clor la stația de tratare Chirița.
- S-a început cu prezentarea amenajărilor tehnologice prin modernizarea, re tehnologizarea și dezvoltarea (MRD) la complexul Chirița.
- S-a analizat calitatea apei potabile în condițiile dezinfecției cu ClO_2 la stația de tratare și în rețeaua de distribuție.
- Apa potabilă rezultată în urma procesului de dezinfecție cu dioxid de clor are o calitate mult îmbunătățită și superioară celei obținute în urma sterilizării cu clor gazos.
- Dioxidul de clor este mai eficient deoarece are o putere mai mare de dezinfecție și un timp de contact mai scăzut decât clorul gazos.
- ClO_2 reduce semnificativ oxidabilitatea apei și elimină generarea produșilor secundari de dezinfecție, THM dar acționează și asupra microorganismelor din apă.
- Interpretarea informațiilor culese sau existente au arătat o îmbunătățire continuă a calității apei potabile în condiții economice normale.
- S-a remarcat din studiul efectuat superioritatea conducerii automate cu sistemul SCADA, sistem automat și achiziții de date existent la stația de tratare / Complexul Chirița.
- S-au sesizat și limite ale acestui sistem pentru situațiile deosebite care apar în anotimpurile nefavorabile cu ploi multe sau dezgheț când modificându-se foarte mult parametrii de calitate, sistemul SCADA trebuie ajutat în sensul dozării optime a dezinfectantului dioxid de clor.
- Pentru situații de urgență / de excepție, acest studiu furnizează modelele neuronale, care prin predicțiile ce le generează pot furniza sistemului SCADA informații sigure pentru controlul automat.

- Valorile medii ale principalilor indicatori de calitate ai apei tratate / potabile în perioada 2006-2009 pentru dezinfecția cu clor și valorile medii în perioada 2011-2012 pentru dezinfecția cu dioxid de clor, sunt prezentate în tabelul următor:

Parametrul indicator de calitate	UM	Valori medii	
		Dezinfecție cu clor (Cl ₂)	Dezinfecție cu dioxid de clor (ClO ₂)
Oxidabilitatea	mg O ₂ /L	2,02	1,68
pH-ul	unități pH	7,58	7,36
Temperatura	°C	15,86	16,80
Clorul liber	mg/L	0,49	0,45
Total THM	μg/L	45,50	6,19

- Se apreciază avantajul folosirii dioxidului de clor (ClO₂) pentru dezinfecția apei. Parametrii microbiologici: bacterii coliforme, enterococi, Escherichia coli, număr de colonii la 22 °C și 37 °C s-au redus total, înregistrând numai valori de 0,0.
- În cadrul deplasărilor în țară și străinătate am prelevat probe de apă potabilă din diferite orașe și rezultatele comparative ale parametrilor indicatori sunt prezentate în tabelul următor:

Parametrul indicator de calitate	UM	Sursa de apă potabilă						
		Iași		București	Cluj	Bulgaria Balcik	Turcia Antalya	Israel Ierusalim
		Prut	Timișești					
Temperatura	°C	15,2	15,83	17	24	23	24	15
pH-ul	unități pH	7,54	7,51	6,99	7,15	7,11	7,30	7,64
Oxidabilitatea	mg O ₂ /L	1,78	0,72	2,13	1,82	0,64	0,32	0,41
Turbiditatea	UNT	0,15	0,63	0,25	1,85	0,11	0,07	0,01
Clorul liber	mg/L	0,44	0,38	0,15	0,05	0,0	0,25	0,33
Duritatea totală	° G	12,2	13,41	6,94	12,9	17,92	5,17	14,11

- Apa potabilă din Municipiul Iași are o calitate superioară, parametrii indicatori înregistrând valori sub limita admisă, conform Legii calității apei potabile nr. 458/2002 republicată, cu modificările și completările ulterioare (Legea nr. 311/2004).

CONCLUZII GENERALE

Obiectivul general al tezei de doctorat a constat în *Studiul produșilor secundari rezultați în procesele de tratare a apei*.

Partea originală a acestei teze constă în identificarea trihalometanilor (THM): cloroform, bromdiclormetan, dibromclormetan și bromoform pentru sursa de apă Prut - stația de tratare apă potabilă, aceștia fiind produși rezultați în urma procesului de dezinfecție a apei tratate cu clor gazos și pot avea efecte toxice cu influență negativă pe termen lung asupra organismului uman (aparitia și dezvoltarea cancerului). Datorită acestor efecte toxice în ultimii ani se acordă o atenție deosebită studiului acestor produși secundari posibil cancerigeni.

Elementul de noutate al acestei teze de doctorat îl reprezintă faptul că aceasta conține, în

premieră, pentru zona Moldovei - Municipiul Iași, un studiu complet al posibilităților de reducere a conținutului de THM în apa potabilă, aplicate în mod concret/real la o stație de tratare apă în care sunt subliniate și analizate permanent calitatea surselor de alimentare cu apă Prut și Timișești, precum și calitatea apei potabile rezultate după fiecare treaptă de tratare, în special prin supravegherea formării THM-ilor. În final, acest studiu discută și propune noi procedee de dezinfecție și sterilizare a apei potabile, precum și alegerea celui mai indicat procedeu din punct de vedere economic (costuri).

În urma studiului au rezultat unele concluzii generale importante și anume:

- Studiul calității surselor de apă pentru Municipiul Iași s-a făcut prin analiza caracteristicilor calitative și cantitative ale surselor de alimentare cu apă Prut și Timișești, prin determinări lunare, pe anotimpuri și anuale, cu evidențierea influenței parametrilor / indicatorilor de calitate ai surselor de apă asupra conținutului în substanțe organice / oxidabilitate.
- Parametrii / indicatorii de calitate pentru sursele naturale de apă sunt conformi cu NTPA - 013 / 2002 pentru categoriile de apă, sursa Prut se încadrează în categoria A₂ și sursa Timișești în categoria A₁, iar valorile recomandate sau obligatorii impuse de autoritatea de gospodărire a apelor și de protecție a mediului sunt în mare parte îndeplinite.
- Pentru cercetările întreprinse în teză s-au stabilit un număr de obiective cu activitățile lor specifice care au fost îndeplinite.
- S-au stabilit parametrii cei mai semnificativi propuși pentru analiză în cercetare cu aparatura și metodele de analiză selectate conform standardelor europene și naționale.
- Determinările efectuate evidențiază faptul că unii parametri influențează pozitiv indicatorii de calitate analizați, iar toate metodele de analiză și tehnicile de lucru avansate folosite necesită utilizarea unei aparaturi performante, respectarea cu strictețe a dozelor de reactivi și condițiilor speciale optime de lucru, precum și folosirea de reactivi de înaltă puritate.
- Rezultatele experimentale obținute se constituie în baze de date importante, elaborate în urma unui număr mare de măsurători și date prelucrate statistic (de exemplu, valori medii ale măsurătorilor repetate pe zile, luni, ani și anotimpuri). Acestea au permis stabilirea calității surselor de apă și a variațiilor anuale ale indicatorilor de calitate: temperatură, pH, oxidabilitate, turbiditate, conductivitate electrică, clor liber și duritate totală în perioada de cercetare a tezei, anii 2009-2012.
- Pentru stabilirea modului în care indicatorii influențează calitatea apei s-au studiat dependențele perechilor de parametri/indicatori de calitate (oxidabilitate, funcție de temperatură și pH; oxidabilitate funcție de temperatură și turbiditate, precum și oxidabilitate funcție de temperatură și duritate totală). Reprezentările grafice indică în mod clar tipul de dependențe existente și anume: temperatura crește conținutul în substanțe organice / oxidabilitate, pH-ul are o variație nesemnificativă și ca urmare influența lui este mică.
- Din studiul dependențelor oxidabilității de cuplurile de parametri / indicatori de calitate menționați, s-a constatat că: cea mai mare influență o are temperatura și conținutul de clor liber, așa cum se evidențiază în diagramele 3d realizate (figurile 4.16-4.39), pentru sursele de apă Prut și Timișești.
- Modelarea folosind rețele neuronale artificiale permite cunoașterea completă a surselor de apă studiate, fiind aplicate numai pentru sursa Prut, deoarece sursa Timișești este o sursă de adâncime, care are variații în domenii cunoscute și riguros controlate. Astfel, folosind

sisteme și echipamente de control automat în stația de tratare apă - sursa Prut, s-a elaborat și propus un model neuronal de tip MLP (6:7:1), cu: 6 neuroni pe intrare (cei șase parametri/indicatori de calitate analizați); 7 neuroni în stratul ascuns și un neuron în stratul de ieșire corespunzător oxidabilității. Caracterizarea statistică a modelului MLP propus a evidențiat performanțe foarte bune și anume: în faza de antrenare și cea de validare, erori în intervalul 10^{-11} - 10^{-26} și coeficientul de determinare ($r = 1$), fiind folosit pentru predicție, cu furnizarea de date care au fost verificate experimental, constatându-se o bună concordanță.

- Astfel, acest model neuronal propus furnizează date sigure, fiind recomandat pentru conducerea automată a instalațiilor care folosesc și/sau tratează apa din sursa Prut, ca de exemplu, stația de tratare Chirița - Iași și sistemul SCADA.
- Valorile medii comparative ale parametrilor indicatori pentru perioada 2009-2012 sunt calitativ mai bune pentru sursa de apă subterană Timișești, care nu necesită tratare, ci numai clorinare, în vederea distribuției în rețea.
- Sursa de apă Prut necesită tratare, datorită indicatorilor de calitate specifici unei ape de suprafață.
- În urma analizelor efectuate la principalii indicatori de calitate pentru sursele de apă Prut și Timișești, se constată că Municipiul Iași beneficiază de apă cu calități superioare.
- S-a studiat procesul de dezinfecție al apei, în special formarea de THM, cu evidențierea proprietăților și efectelor negative ale THM asupra sănătății umane (printre care efectul cancerigen și mutagen pe termen lung), lucru care evidențiază importanța deosebită a prezentului studiu.
- Influențele și variațiile separate ale tuturor componentelor clasei THM s-au determinat și analizat în perioada 2006-2009 pentru: cloroform, bromdiclormetan, dibromclormetan, bromoform și THM Total, evidențiindu-se faptul că influența cea mai mare o are cloroformul, așa cum era de așteptat, fiind reprezentantul cel mai important al clasei THM.
- Influențele perechilor de parametri / indicatori de calitate asupra THM (oxidabilitatea și clorul liber, oxidabilitatea și pH-ul, oxidabilitatea și temperatura) au fost stabilite pentru perioada 2006-2009, stabilindu-se faptul că cea mai importantă influență asupra THM o are cuplul de parametri oxidabilitate și clor liber.
- Datele experimentale constituie o bază de date, folosită în vederea stabilirii influenței concentrației THM. Dintre toți THM, conținutul cel mai mare s-a evidențiat ca îl are cloroformul, iar bromoformul are valoarea cea mai mică.
- Dată fiind importanța problemei, pentru o cunoaștere completă și pentru figurarea unor direcții de anihilare a efectelor toxice, s-a efectuat o modelare neuronală a procesului de formare a THM. Modelul neuronal propus este de tipul MLP (4:6:4:1) și prezintă o caracterizare statistică foarte bună, fiind folosit pentru predicție, cu furnizarea de date importante cu privire la concentrația de THM în condiții neexperimentate. Acest studiu este important deoarece poate constitui un instrument de lucru necesar evaluării corecte și rapide a concentrației de THM Total în vederea luării unor măsuri de protecție imediate și eficiente.
- Sunt studiate cele mai eficiente procedee de reducere a concentrației THM în apa potabilă, insistându-se asupra utilizării dezinfecției cu dioxid de clor, ClO_2 , dar și a două procedee de dezinfecție și sterilizare bazate pe folosirea ozonului și a radiației UV, cu stabilirea protocolului experimental pentru fiecare procedeu folosit. Determinările experimentale

efectuate au arătat că, în urma dezinfecției cu ClO_2 , a rezultat o reducere semnificativă a trihalometanilor.

- Procedul nou de dezinfecție care se recomandă constă în dezinfecția apei cu ozon (O_3), care s-a aplicat la o sursă de apă de suprafață cu o instalație pilot mobilă de ozonizare de la Bistrița Năsăud pentru care s-a stabilit protocolul experimental aferent, iar datele experimentale obținute au evidențiat superioritatea netă a acestei metode avansate de dezinfecție, dar și dezavantajul unui cost economic de producție foarte ridicat (necesită un consum foarte mare de energie electrică pentru producerea ozonului).
- Deoarece la dezinfecția cu dioxid de clor și ozon poate exista posibilitatea ca accidental să persiste o încărcare minimă microbiologică, este posibilă folosirea unui alt nou procedeu de dezinfecție/sterilizare finală a apei bazat pe utilizarea radiațiilor ultraviolete (UV).
- Acest procedeu de dezinfecție cu UV s-a aplicat experimental la stația de tratare a apei Șorogari, iar determinările efectuate au arătat superioritatea procedurii din punct de vedere al eficienței tehnologice, dar au sugerat și un dezavantaj major, acela al creșterii costurilor economice de producție. Rezultatele microbiologice au fost corespunzătoare, înregistrând valori de 0,0 la toți parametrii microbiologici: bacterii coliforme, enterococi (streptococi fecali), *Escherichia coli* și număr de colonii la 22 °C și la 37 °C.
- Dintre procedeele de dezinfecție noi studiate se poate constata că, pentru reducerea conținutului de THM, tehnologia cea mai adecvată, dar nu cea mai economică este dezinfecția cu ozon și UV, fiind asigurată producția unei ape potabile sanogene și curate.
- S-a analizat aplicarea procedurii dezinfecției cu dioxid de clor la stația de tratare Chirița, începând cu prezentarea amenajărilor tehnologice prin modernizarea, re tehnologizarea și dezvoltarea (MRD) complexului Chirița, precum și calitatea apei potabile în condițiile dezinfecției cu ClO_2 la stația de tratare și în rețeaua de distribuție. Interpretarea informațiilor culese și/sau existente au indicat o îmbunătățire continuă a calității apei potabile în condiții economice normale.
- De asemenea, s-a remarcat din studiul efectuat superioritatea conducerii automate cu sistemul SCADA, sistem automat și achiziții de date existent la stația de tratare Chirița, dar s-au stabilit și limite ale acestui sistem pentru situațiile deosebite care apar în anotimpurile nefavorabile cu ploi multe sau dezgheț, când modificându-se foarte mult parametrii, sistemul trebuie ajutat în sensul dozării optime a dezinfectantului dioxid de clor. Pentru situații de urgență, acest studiu furnizează modelele neuronale, care prin predicțiile ce le generează pot furniza sistemului SCADA informații sigure pentru controlul automat.
- Supravegherea conținutului de THM în apa potabilă, înainte și după treapta de dezinfecție, este foarte importantă și trebuie să se facă după programe de monitorizare de control și de audit cu o frecvență bine stabilită în timp.
- Din studiile experimentale efectuate rezultă că, pentru reducerea concentrației THM, procedul cel mai eficient este dezinfecția cu dioxid de clor sau ca recomandări dezinfecția cu ozon, iar pentru reducerea totală a încărcării microbiologice a apei, utilizarea sterilizării finale cu radiații UV pentru asigurarea unei ape potabile de cea mai bună calitate.
- S-a constatat o scădere semnificativă a concentrației THMT de la 45,50 $\mu\text{g/L}$ la dezinfecția cu clor (anii 2006-2009) la 6,19 $\mu\text{g/L}$ pentru dezinfecția cu dioxid de clor (anii 2011-2012) și la 0,95 $\mu\text{g/L}$ pentru dezinfecția cu ozon (anul 2008).

- Analiza și practica tehnologică au condus la concluzia că produșii secundari (THM), rezultați în procesele de tratare a apei, în special în urma procesului de dezinfecție a apei cu clor gazos, prezintă un risc crescut și continuă să prezinte un interes deosebit în ultima perioadă.
- Pentru principalii indicatori de calitate ai apei tratate / potabile, au fost prezentate valorile medii în perioada 2006-2009 la dezinfecția cu clor și valorile medii pentru perioada 2011-2012 la tratarea cu dioxid de clor, apreciindu-se avantajul folosirii dioxidului de clor pentru potabilizarea apei.
- Valorile parametrilor indicatori pentru apa potabilă din Iași s-au comparat cu valorile la apa potabilă din alte orașe din țară și străinătate, concluzionând că Municipiul Iași beneficiază de o apă cu calități superioare comparativ cu celelalte surse de apă.
- În lucrare, au fost prezentate și corelațiile posibile între consumul de apă clorinată și afecțiunile posibile a fi produse pe termen lung asupra consumatorilor, ipotezele fiind susținute de cercetările experimentale prin care s-a demonstrat acțiunea carcinogenă (pe termen lung) a THM, în special a cloroformului (principalul reprezentant al clasei THM).
- Parametrii / indicatorii de calitate ai apei potabile din Municipiul Iași respectă Legea nr. 311/2004, care modifică și completează Legea nr. 458/2002 privind calitatea apei potabile, republicată cu modificările și completările ulterioare.

Activitatea științifică în perioada tezei de doctorat

Articole în reviste cotate ISI:

- Dăscălescu Ioana, Cohl Maria, Teodosiu Carmen, (2011), Investigation of drinking water quality changes in the distribution network of Iassy city by means of an on-line monitoring system, *Environmental Engineering and Management Journal*, November, **10**, 11, 1789-1799, ISSN 1582-9596.
- Cohl Maria, Lazăr Liliana, Balasanian I., Study quality of water supply sources in the city of Iasi, *Environmental Engineering and Management Journal* (în curs de evaluare).
- Cohl Maria, Lazăr Liliana, Diaconescu Rodica, Balasanian I., Trihalomethanes formation in water disinfection with chlorine, Desalination and Water Treatment (în curs de evaluare).

Articole în reviste incluse în BDI și recunoscute CNCSIS

- Cohl Maria, Teodosiu Carmen, Balasanian I., (2011), Study conditions on technological water treatment in Iassy city an Trihalometanes' Appearance, *Buletinul Institutului Politehnic din Iași*, Tomul LVII, Fasc. 4, 99-108, ISSN 0254-7104.
- Cohl Maria, (2008), Poluarea surselor de apă și monitorizarea calității acestora, *RomAqua*, an XIV, nr. 4, p. 41-43.

Articole publicate în volume ale unor conferințe științifice:

- Cohl Maria, (2008), Metode de caracterizare a apelor de suprafață și subterane, Conferința Internațională: Soluții pentru sisteme de alimentare cu apă și canalizare în localități până la 10.000 locuitori, Editura Estfalia, București, 63-73.
- Cohl Maria, (2008), Poluarea surselor de apă și monitorizarea calității acestora, Conferința Internațională: Soluții pentru sisteme de alimentare cu apă și canalizare în localități până la 10.000 locuitori, Editura Estfalia, București, 152-163.
- Cohl Maria, (2009), Caracteristici calitative ale surselor de apă, Volumul lucrărilor - Conferința Internațională Expo-Apa, Forumul internațional al apei, București, 54-63.

Participări și prezentări la manifestări științifice:

- Cohl Maria, Teodosiu Carmen, (2007), Producși secundari ai dezinfecției cu clor și impactul acestora asupra sănătății, Volum al lucrărilor științifice ale Conferinței ZFICPM, Iași, Ed. a IV-a, Secțiunea 4, Protecția mediului, 15.
- Cohl Maria, (2008), Aspecte privind formarea produșilor secundari de dezinfecție a apei. Trihalometanii (THM) și impactul asupra sănătății, Volum al lucrărilor științifice ale Conferinței ZFICPM, Iași, Ed. a V-a, Materiale și procese inovative, 6.
- Cohl Maria, Biemond J., Boot F., Riteco E., Penders E., Bosch C., Keijzer W., Pilot project for development of an intake Management system of the Prut and Moldova river in Iasi, Romania and Netherlands Olanda, Iași, 2011-2012.
- Cohl Maria, Teodosiu Carmen, Balasanian I., (2011), Studiu privind condițiile tehnologice de tratare a apei în orașul Iași și apariția trihalometanilor (THM), Volum al lucrărilor științifice ale Conferinței ZFICPM, Ed. a IX-a, Iași, 15.

Membru în colective de cercetare:

- Pilot project for development of an intake Management system of the Prut and Moldova river in Iasi, Romania and Netherlands Olanda, Iași, 2011-2012, membru în echipa de proiect, Director proiect Biemond J., Olanda.

Bibliografie selectivă

- Axinte S., Teodosiu C., Balasanian I., Cojocaru I., (2003), *"Ecologie și protecția mediului"*, Editura Ecozone, Iași.
- Balasanian I., (2003), *"Ecologie și protecția mediului"*, Partea a II-a, *"Tehnologii de protecție a mediului - Factorul de mediu aer"*, Editura Ecozone, Iași.
- Barbeau B., Desjardins R., Mysore C. and Prévost M., (2005), Impacts of water quality on chlorine and chlorine dioxide efficacy in natural waters, Article, *"Water Research"*, Volume 39, Issue 10, Pages 2024-2033.
- Bin Alam Md Z., Otaki M., Furumai H. and Ohgaki S., (2001), Direct and indirect inactivation of *microcystis aeruginosa* by UV-radiation, Article, *"Water Research"*, Volume 35, Issue 4, Pages 1008-1014.
- Brezonik P. L. and Stadelmann T. H., (2002), Analysis and predictive models of stormwater runoff volumes, loads, and pollutant concentrations from watersheds in the Twin Cities metropolitan area, Minnesota, USA, Article, *"Water Research"*, Volume 36, Issue 7, Pages 1743-1757.
- Cho D.-H., Kong S.-H. and Oh S.-G., (2003), Analysis of trihalomethanes in drinking water using headspace-SPME technique with gas chromatography, Article, *"Water Research"*, Volume 37, Issue 2, 402-408.
- Cohl M., Aspecte privind formarea produșilor secundari de dezinfecție a apei. Trihalometanii (THM) și impactul asupra sănătății, ZFICPM, Ed. a V-a, Materiale și procese inovative, Iași, 19-21 noiembrie 2008.
- Cohl M., Teodosiu C., Balasanian I., Study conditions on technological water treatment in Iassy city an Trihalometanes' Appearance , ZFICPM, , Iași, 17-18 Noiembrie 2011, in *Buletinul Institutului Politehnic din Iași*, Tomul LVII, Fasc. 4, ISSN 0254-7104.
- Dăscălescu I., Cohl M., Teodosiu C., Investigation of drinking water quality changes in the distribution network of Iassy by city by means of an on-line monitoring system, in *Environmental Engineering and Management Journal*, November, 2011, Vol. 10, nr. 11, p. 1609-1800.
- Diaconescu R., Secula M.S., Petrescu S., Study of Gas Drying by Adsorption on Composite Materials Using Neural Networks, REV. CHIM. (Bucharest), Vol. 60, No. 10, (2009), 1065-1069.
- Dodds L., King W., Allen A. C. et al, (2004), Trihalomethanes in public water supplies and risk of stillbirth, *Epidemiol*, 15 (2), 179-187.
- Duong H. A., Berg M., Hoang M. H., Pham H. V., Gallard H., Giger W. and von Gunten U., (2003), Trihalomethane formation by chlorination of ammonium- and bromide-containing groundwater in water supplies of Hanoi, Vietnam, Article, *"Water Research"*, Volume 37, Issue 13, 3242-3252.
- Fausset L.V., Fundamentals of Neural Networks: Architectures, Algorithms and Applications, 1st ed., Prentice Hall, 1994.
- Gavrilescu M., (2003), *Estimarea și Managementul riscului*, Editura Ecozone, Iași.
- Harja M., Balasanian I., (2006), *"Termoenergetică chimică"*, Editura Ecozone, Iași.
- Ianculescu O., Ionescu Gh., (2002), *"Alimentări cu Apă"* Editura Matrix Rom, București.
- Jin S., Linden K. G., Ducoste J. and Liu D., (2005), Impact of lamp shadowing and reflection on the fluence rate distribution in a multiple low-pressure UV lamp array, Article, *"Water Research"*, Volume 39, Issue 12, 2711-2721.
- John D. E., Haas C. N., Nwachuku N. and Gerba C. P., (2005), Chlorine and ozone disinfection of *Encephalitozoon intestinalis* spores, Article, *"Water Research"*, Volume 39, Issue 11, 2369-2375.
- Kasim K., Levallois P., Jhonson K. C., et al (2006), Chlorination by products in drinking water and the risk of adult leukemia in Canada, *Am J Epidemiol*, (163), 116-126.
- Koivunen J. and Heinonen-Tanski H., (2005), Inactivation of enteric microorganisms with chemical

- disinfectants, UV irradiation and combined chemical/UV treatments, Article, "*Water Research*", Volume 39, Issue 8, 1519-1526.
- Macoveanu M. și colaboratorii, (2002), "*Procese de schimb ionic în protecția mediului*", Editura Matrix Rom, București.
- Marinela Barbuta, Rodica-Mariana Diaconescu, Maria Harja, Using neural networks for prediction of properties of polymer concrete with fly ash, ASCE's Journal of Materials in Civil Engineering 24(5), ISSN - 0899-1561 / e-ISSN - 1943-5533, 2012, 523-528.
- Oprean C., Suci O., (2003), Managementul calității mediului, Ed. Academiei Române, București.
- Pătroescu C., Gănescu I., (1980), Analiza apelor, Ed. Scrisul românesc, Craiova.
- Petrescu Șt., Balasanian I., Mămăligă I., (1999), "*Ingineria proceselor chimice*", vol. II, Sisteme eterogene, Editura "Gh. Asachi", Iași.
- Pîslărașu I., Rotaru N., Teodorescu M., (1981), "*Alimentări cu apă*", ed. a 3-a, Editura Tehnică, București.
- Porter C. K., Putnam S. D., Hunting, et al., (2005), The effect of trihalomethane and haloacetic acid exposure on fetal growth in a Maryland country, *Am J Epidemiol*, 162 (4), 334-344.
- Rodriguez M. J., Sérodes J.-B. and Levallois P., (2004), Behavior of trihalomethanes and haloacetic acids in a drinking water distribution system, Article, "*Water Research*", Volume 38, Issue 20, 4367-4382.
- Rojanschi V., (1996), "*Cartea operatorului din stații de tratare și epurare a apelor*", Editura Tehnică, București.
- Ruffell K. M., Rennecker J. L. and Mariñas B. J., (2000), Inactivation of *Cryptosporidium parvum* oocysts with chlorine dioxide, Article, "*Water Research*", Volume 34, Issue 3, 868-876.
- Surpățeanu M., Zaharia C., (2003), "*Removal of some organic substances from aqueous solutions using ozonization*", Buletinul Institutului Politehnic din Iași, seria Chimie și Inginerie Chimică, tome XLIX (LII), fasc. 5, 235-340.
- Teodosiu C., (2001), "*Tehnologia apei potabile și industriale*", Editura MatrixRom, București.
- Teodosiu C., Dăscălescu I., Cohl M., (2011), Investigation of drinking water quality changes in the distribution network of Iassy by city by means of an on-line monitoring system, *Editura Ecozone*, Iași.
- Teodosiu C., Stanciu M., (1999), "Evaluarea calității și cantității apei potabile furnizate în Iași", Centrul de Informare și Consultanță Inter Mediu, Iași.
- Villanueva C. M., Gagniere B., Monfort C., et al., (2007), Sources of variability in levels and exposure to trihalomethanes, *Environ Res*, 103 (2), 211-220.
- Zaharia C., (2011), "*Elemente de chimia mediului acvatic*" Editura Performantica, Iași.