

REZUMAT

Apa este ceva special, este o cerință socială, constituie un element esențial pentru menținerea și dezvoltarea vieții pe planeta noastră.

Apa este cel mai important aliment care nu poate fi înlocuit. Omul se poate lipsi în extremis de apă pentru alte folosințe, dar nu și de apa de băut. Rezistă timp destul de îndelungat fără mâncare, dar foarte puțin fără apă. Deși apa se găsește în diverse alimente, omul nu se poate lipsi de apa lichidă. De aceea pentru om cea mai importantă apă a fost, este și va fi **APA POTABILĂ**.

Studiile efectuate în cadrul lucrării au avut ca scop o prezentare actuală a literaturii de specialitate de ultimă oră, a tehnologiilor, a analizelor de laborator uzuale și nu numai, cât și aducerea unor contribuții personale în vederea posibilităților de îmbunătățire a indicatorilor de calitate ai apelor potabile prin utilizarea tehnicilor moderne de simulare, și modelare matematică. Crearea pieței unice europene la care România și Cipru iau parte, tendințele de globalizare a economiei mondiale favorizează și stimulează laboratoarele de analize chimice să ofere servicii de calitate superioară, într-o structură concordantă corespunzătoare legislațiilor în vigoare.

Cerințele mereu în creștere ale consumatorilor privind calitatea alimentelor trebuie permanent satisfăcute de către organele în drept. Aceștia trebuie să efectueze teste de calitate pentru a asigura sănătatea populației. Controlul microbiologic joacă un rol important într-o astfel de asigurare a calității. Studiul efectuat are un caracter interdisciplinar și a făcut apel la mai multe domenii cum ar fi: chimie analitică, chimie organică, chimie - fizică, microbiologie, matematică, statistică, informatică (Matlab, Excel) și inginerie chimică.

Cercetările efectuate s-au axat pe două studii de caz, respectiv calitatea apelor potabile și a celor subterane din România și din Cipru. Dacă în România problemele legate de calitatea apei potabile au fost rezolvate în mare măsură sub tutela Agenției Naționale de Protecția Mediului, nu același lucru se poate spune despre Cipru. În această țară, problema apei potabile este una încă nerezolvată, neexistând suficiente surse naturale, motiv pentru care în marile orașe, cum este Nicosia sau în stațiunile sudice de agrement, de multe ori cantitatea de apă potabilă livrată populației este insuficientă.

Cercetările teoretice efectuate în cadrul acestei lucrări, rezultatele experimentale obținute și prelucrarea acestora au urmărit în principal șase aspecte:

1. Aducerea unor contribuții personale la studiul posibilităților de îmbunătățire a indicatorilor de calitate ai apelor potabile din România și Cipru.
2. Abordarea prin prisma teoriei sistemelor și a principiilor fundamentale utilizate în ingineria chimică a problemelor legate de măsurarea indicatorilor de calitate ai apelor potabile în cele două țări.
3. Utilizarea avantajelor incontestabile ale tehnicilor de modelare matematică în vederea studierii dependențelor existente între indicatorii de calitate ai apelor potabile și subterane și o serie de parametri fizico-chimici și microbiologici.
4. Determinarea prin prelucrarea datelor experimentale a unor diagrame specifice pentru diferite categorii de ape naturale (diagramele Piper) din România și Cipru.
5. Elaborarea unor modele matematice statistice de predicție cu ajutorul cărora să se poată previziona modalități concrete de intervenții tehnice, tehnologice sau chimice, pentru îmbunătățirea și optimizarea valorilor indicatorilor de calitate ai apelor potabile atât din sistemele publice de alimentare, cât și a celor freactice în cele două țări.
6. Elaborarea unei organigrame performante de concepție proprie pentru organizarea și acreditarea unui laborator de analize fizico-chimice.

Îmbinând aceste aspecte interdisciplinare complexe, obiectivele propuse au fost în totalitate atinse și rezolvate astfel:

1. Realizarea unei documentării bibliografice referitoare la tehnologiile de obținere a apelor potabile, precum și considerații generale asupra posibilităților de măsurare a parametrilor fizico-chimici în contextul monitorizării factorilor de mediu.

Acest prim obiectiv s-a realizat prin studierea unui număr mare de referințe bibliografice, lucrări apărute în țară și în străinătate, în lucrare fiind surprinse aspecte privind poluarea apelor, tehnologii actuale de obținere a apelor potabile, precum și considerații generale asupra posibilităților de măsurare a parametrilor fizico-chimici cu ajutorul instrumentației de ultimă generație.

2. Documentarea bibliografică asupra legislației actuale și a normelor legale din România, Cipru și din Uniunea Europeană referitoare la proprietățile și calitățile obligatorii ale apelor potabile.

Pentru atingerea și îndeplinirea acestui obiectiv s-au studiat un număr mare de standarde naționale și internaționale. Un alt aspect important și prezentat se referă la

indicatorii de calitate ai apelor potabile și anume: organoleptici, fizico-chimici și microbiologici.

România și Cipru, state membre ale Uniunii Europene, trebuie să respecte anumite legi în ceea ce privește calitatea apei potabile. Atât în Cipru cât și în România din punct de vedere legal calitatea apei potabile este definită de legislațiile locale (legea nr. 311/2004 - România, legea nr. 87 (I) / 2001 - Cipru) care transpun Directiva 98/83/CE privind apa potabilă.

3. Documentare privind modelarea matematică și simularea numerică, ca modalități moderne de realizare a cunoașterii.

Acest aspect este legat de abordarea problematicii lucrării, și s-a concretizat prin prezentarea noțiunilor generale legate de modelarea matematică, simularea numerică și a interdependențelor existente între acestea. În lucrare au fost surprinse tendințele actuale în abordarea teoriei modelării, sunt definite conceptele de sistem, model și modelare, tratate prin prisma teoriei sistemelor, și sunt prezentate elementele caracteristice ale modelelor statistice. A fost evidențiat rolul simulării în descrierea comportării sistemelor reale, simularea fiind înțeleasă ca o limitare a comportării sistemului real reprezentat prin modelul său.

4. Considerații asupra conceptului de măsurare și a erorilor de măsurare.

Pentru a sublinia importanța pe care o are măsurarea în majoritatea activităților efectuate de către o persoană, în lucrare sunt prezentate aspecte privind procesul de măsurare, clasificarea și definirea erorilor de măsurare, estimarea valorii adevărate a unei mărimi măsurate precum și caracteristicile mijloacelor de măsurare.

5. Validarea și evaluarea statistică a performanțelor funcționării instrumentelor și a metodelor de analiză.

Pentru rezolvarea acestor prime obiective ale părții experimentale s-a apelat la baza materială a laboratorului de analize fizico-chimice și microbiologice Gemanalysis din Nicosia, Cipru. În lucrare au fost prezentate instrumente și metode de analiză de ultimă generație, precum și aspecte generale privind validarea unor metode analitice. Au fost realizate studii privind validarea unor metode de determinare a anionilor, cationilor, pH-ului și a conductivității electrice, din ape potabile.

În primele două studii s-a efectuat caracterizarea comportării statice a cromatografului ionic de înaltă performanță HPIC în cazul anionilor, respectiv a cationilor, s-a calculat limita

de detecție (LD) și de cuantificare (LQ), s-a evaluat precizia metodei în condiții de repetabilitate și reproductibilitate, s-a calculat incertitudinea standard compusă, incertitudinea erorii sistematice, incertitudinea materialelor de referință certificate, incertitudinea extinsă, precum și limitele diagramelor de control cu ajutorul repartiției normale Gauss – Laplace.

Pentru validarea metodelor de măsurare de pH și conductivitate s-a evaluat precizia metodei în condiții de repetabilitate și reproductibilitate, s-a calculat incertitudinea standard compusă, incertitudinea erorii sistematice, incertitudinea materialelor de referință certificate, incertitudinea extinsă, precum și limitele diagramelor de control cu ajutorul repartiției normale Gauss – Laplace. Pentru efectuarea determinărilor experimentale s-au folosit materiale de referință certificate, precum și soluții preparate cu apă ultrapură.

6. Determinarea indicatorilor fizico-chimici și microbiologici de calitate ai apei potabile distribuită prin sisteme publice de alimentare din România și Cipru.

Acest obiectiv a fost îndeplinit prin efectuarea unui studiu experimental asupra caracteristicilor și proprietăților apelor potabile distribuite prin sisteme publice de alimentare din România și Cipru. S-au efectuat următoarele:

- a) Determinarea conținutului de elemente minerale (anioni și cationi) din apele studiate cu ajutorul cromatografiei ionice de înaltă performanță (HPIC);
- b) Analiza microbiologică a apelor studiate: numărul total de bacterii aerobe, Escherichia Coli, Coliformi, Enterococi intestinali

Analiza HPIC a apelor potabile distribuite prin sisteme publice de alimentare din România și Cipru, a permis identificarea anionilor și cationilor din cele șase regiuni (zone) studiate.

În urma analizei cantitative a anionilor din cele 18 probe de apă potabilă provenită din sisteme publice de alimentare au fost identificați următorii anioni: cloruri, sulfați, nitrați.

Cantitatea cea mai mare de anioni în cazul României a fost înregistrată în zona (regiunea) de Nord la proba RN3 (256,8 mg/L), iar cantitatea cea mai mică de anioni a fost înregistrată în zona (regiunea) de Vest la proba RV1 (19,8 mg/L) (figura II.111).

În cazul Ciprului maximul de anioni a fost înregistrat în zona de Centru la proba CC2 (550,4 mg/L), iar minimul s-a înregistrat în zona de Vest la proba CV1 (141,8 mg/L) (figura II.111).

În urma analizei chimice cantitative a cationilor din cele 18 probe de apă potabilă distribuită prin sisteme publice de alimentare au fost identificați următorii cationi: sodiu, potasiu, magneziu și calciu.

În cazul României cantitatea cea mai mare de cationi a fost înregistrată în zona de Nord la proba RN3 (214,4 mg/L), iar minimumul s-a înregistrat în zona de Vest la proba RV1 (35,4 mg/L) (figura II.120).

În Cipru cantitatea maximă de cationi a fost înregistrată în zona de Centru la proba CC2 (397,1 mg/L), minimumul a fost înregistrat în zona de Sud la proba CS3 (96,8 mg/L) (figura II.120).

Cerințele pentru metodele practice a testelor microbiologice sunt cele care permit determinări reproductibile și cantitative a urmelor de contaminare și care pot fi efectuate eficient, economic și rapid în condiții obișnuite.

Analiza microbiologică a apelor potabile distribuite prin sisteme publice de alimentare din România și din Cipru, a condus la următoarele concluzii:

- În cazul determinării numărului total de bacterii aerobe (37°C) la probele din România s-a înregistrat depășirea limitei impuse de legislațiile în vigoare la o singură probă, proba 1 din zona de Nord RN1, testele efectuate la celelalte probe s-au dovedit a fi negative.
- În cazul determinării numărului total de bacterii aerobe (37°C) la probele din Cipru s-au înregistrat depășiri ale limitelor la mai multe probe, proba CC1 (proba 1 din zona de Centru), proba CC3 (proba 3 din zona de Centru), proba CS1, CS2 și CS3 (proba 1, 2, respective 3 din zona de Sud), CV1, CV2 și CV3 (probele 1, 2, respectiv 3 din zona de Vest);
- În cazul determinării Escherichia Coli și a bacteriilor coliforme, toate testele s-au dovedit a fi negative în afară de probele RN1 din zona de Nord a României, CC1 (coliformi), CV2 (Escherichia Coli), CC3 din zona de Centru a Ciprului (coliformi), iar în cazul probei CS1 din zona de Sud a Ciprului doar valoarea bacteriilor coliforme a fost depășită.

În urma analizelor efectuate asupra probelor de apă potabilă distribuite prin sisteme publice de alimentare se observă faptul că parametrii fizico – chimici și microbiologici ai

apelor din România sunt mult mai buni decât cei din Cipru. În cazul României doar o singură probă (RN1) nu a respectat din punct de vedere microbiologic limitele impuse de către directiva 98/83/EC în vigoare. Astfel s-a demonstrat că din cauza condițiilor climatice mult mai severe în cazul Ciprului apa distribuită prin sisteme publice de alimentare poate prezenta unele probleme în ceea ce privește nivelul concentrației de clor, sodiu precum și cel al bacteriilor.

Deoarece apa distribuită prin sisteme publice este stocată în bazine fără a fi curățate sau dezinfectate la o anumită perioadă de timp, calitatea indicatorilor fizico-chimici și microbiologici este mai scăzută, motiv pentru care administrațiile publice vor trebui să ia măsurile necesare pentru încadrarea valorilor acestora în normele impuse de către legislațiile în vigoare.

7. Studiu comparativ al calității apelor freatice (surse necentralizate - fântâni) din România și Cipru utilizând modelele matematice predictive.

Acest obiectiv a fost îndeplinit prin realizarea unui studiu comparativ al calității apelor subterane (surse necentralizate - fântâni) din România și Cipru. În anul 2009 au fost analizate un număr de 26 de probe de apă de fântână de pe teritoriul României și 35 probe de pe teritoriul Ciprului. Toate probele au fost prelevate în aceeași perioadă a anului – luna septembrie.

Pentru toate probele prelevate s-au efectuat analize microbiologice (număr total de bacterii coliforme – 37 °C, Escherichia Coli, Enterococi intestinali), analiză HPIC, pH și conductivitate electrică.

În cazul României se observă depășiri ale limitelor admise în probele de apă analizate, astfel: numărul total de bacterii coliforme /mL până la 560 colonii în sursa aflată în Brașov, precum și în Siret – 440 colonii, Rădăuți – 410 colonii, Târgu Jiu și Baia Mare cu câte 320 colonii. Localitatea cu cea mai mică cantitate de bacterii coliforme este Deva (102 ufc/mL), iar maximul de bacterii este atins în cazul localității Brașov (560 colonii). În cazul Escherichiei Coli rezultatele obținute variază între 0 – 1100 /100mL (Sânicolau Mare, București). Rezultatele obținute în urma analizei microbiologice pentru detectarea enterococilor intestinali variază între 0-500/100 mL, maximul a fost depistat în cazul localității Siret (tabel II.78).

În cazul Ciprului localitatea cu cea mai mică cantitate de bacterii coliforme este Dali și Kornos 2 (11 ufc/mL), iar maximul de bacterii este atins în cazul mai multor localități (Agios Silas, Nicosia, Aradipou, Engomi, Pafos, Limassol, Athienou, Larnaca - > 300 ufc/mL). În cazul Escherichiei Coli rezultatele obținute variază între 0 - > 200/100mL (Athienou și Nicosia7). Rezultatele obținute în urma analizei microbiologice pentru detectarea enterococilor intestinali variază între < 10 - 478 / 100 mL, maximul a fost depistat în cazul localității Agios Epifanios (tabel II.79).

La probele prelevate din Cipru, în aceeași perioadă a anului, un procent mai mic de probe au reacționat pozitiv la unul sau toți parametrii microbiologici determinați, comparativ cu apele analizate de pe teritoriul României.

Din punct de vedere microbiologic probele analizate din localitățile menționate prezintă rezultate necorespunzătoare.

Din punct de vedere fizico-chimic se constată că valorile elementelor minerale din localitățile Vatra Dornei, Brașov, Târgu Jiu, Timișoara, Jimbolia, Ohaba, Blaj, Alba Iulia, Baia Mare, Petroșani, Oradea (România) și valorile elementelor minerale din localitățile Agios Silas, Kornos, Pafos, Limassol, Agios Epifanios, Potamia și Athienou (Cipru) se încadrează în limitele impuse de către directiva Europeană 98/83/CE.

Pentru a oferi o imagine clară a particularităților chimice a apelor freatice studiate și pentru a oferi o ilustrare comparativă a proporției diferiților ioni prezenți s-au întocmit *diagramele Piper*.

Profilul hidrochimic al apelor studiate din Cipru și România este prezentat în figurile II. 122 (Cipru), respectiv II.123 (România).

Astfel, în Cipru, din punct de vedere al conținutului de anioni, unele ape sunt bicarbonate, iar altele conțin în special ionul de Cl⁻. Din punct de vedere al conținutului de cationi, unele ape conțin în principal cationi ai metalelor alcalino-pământoase, iar altele cationi ai metalelor alcaline.

În România din punct de vedere al conținutului de anioni, unele ape sunt bicarbonate, iar altele conțin în special ionul SO₄²⁻. Din punct de vedere al conținutului de cationi, unele ape conțin în principal cationi ai metalelor alcalino-pământoase, iar altele cationi ai metalelor alcaline.

În vederea elaborării modelelor matematice statistice de predicție care să reflecte dependențele existente în cazul apelor de fântână între numărul total de bacterii aerobe,

concentrația anionilor NO_3^- , NO_2^- , concentrația cationilor NH_4^+ (vezi subcapitolul II.3.2.1) și timp, precum și numărul total de bacterii aerobe, concentrația anionilor Cl^- și timp, în cele ce urmează se prezintă metodologia utilizată.

Ca studii de caz pentru aceste modele matematice statistice s-a ales pentru România ca sursă de apă analizată cea din localitatea Botoșani, iar pentru Cipru sursa de apă analizată cea din localitatea Strovolos (sursa 1).

Datele experimentale obținute în urma analizei parametrilor fizico-chimici și microbiologici sunt prezentate în tabelul II.82 (localitatea Botoșani - România), respectiv tabelul II.83 (localitatea Strovolos sursa 1 - Cipru).

În vederea elaborării modelelor matematice statistice de predicție s-a realizat evaluarea efectului influenței a doi parametri prin realizarea unei analize de corelație multiplă între încărcătura microbiană ca variabilă dependentă, respectiv conținutul de azotați (nitrați, nitriți), conținutul de amoniu și timp, ultimile două fiind variabile independente.

Indicatorii de adecvanță calculați pentru modelele matematice arată o bună corelare între datele obținute experimental și cele obținute pe baza ecuațiilor matematice ce descriu dependențele dintre parametrii (tabel II.85).

De obicei, pentru validarea modelelor matematice obținute se efectuează operația de testare a acestora. Această operație constă în compararea valorilor calculate cu ajutorul modelului propriu-zis cu valorile reale măsurate.

Având în vedere că numărul determinărilor experimentale este foarte mare, în cadrul lucrării s-a efectuat operația de testare numai pentru dependențele ce caracterizează variația conținutului de nitrați în funcție de numărul de bacterii aerobe și timp (România).

Pe baza valorilor experimentale obținute se calculează pentru fiecare dintre dependențele considerate valoarea teoretică y conform modelului (tabel II.84). Aceste date se compară cu cele obținute experimental. Drept indicatori ai adecvanței modelului se folosesc coeficientul de corelație R și abaterea medie pătratică.

Ecuațiile modelelor matematice statistice obținute pot fi utilizate ca și modele de predicție. Cu ajutorul acestora se poate aproxima încărcătura microbiană în apele de fântână cunoscând perioada anului când se recoltează proba și conținutul de azotați (nitrați + nitriți), respectiv conținutul de amoniu a probei.

Parametrii de corelare argumentează o capacitate de predicție bună a modelelor matematice statistice. Totodată predicțiile modelelor pot constitui și un criteriu în controlul aprecierii calității apelor subterane.

De asemenea s-au determinat modele matematice statistice de predicție prin realizarea unei analize de corelație multiplă între încărcătura microbiană (bacterii aerobe), ca variabilă dependentă, respectiv conținutul de cloruri și timp, ultimile două fiind variabile independente.

Indicatorii de adecvanță calculați pentru modelele matematice sunt prezentați în tabelul II.87. Ecuțiile modelelor statistice pot aproxima încărcătura microbiană în apele de fântână cunoscând perioada anului când se recoltează proba și conținutul de cloruri a probei. Parametrii de corelare calculați fiecare pe baza celuilalt argumentează o capacitate de predicție bună a modelelor matematice statistice.

În concluzie în cadrul cercetărilor efectuate, pentru elaborarea tezei de doctorat, au fost prelevate, pregătite și analizate un număr mare de probe de apă: apă potabilă distribuită prin sisteme publice de alimentare și ape subterane (surse necentralizate - fântâni).

Pe baza determinărilor experimentale efectuate asupra acestor probe de apă prelevate în condiții standard adecvate, s-a realizat un studiu comparativ între calitatea apei din România și calitatea apei din Cipru.

8. Implementarea sistemelor de siguranță și calitate în cadrul laboratoarelor de analize fizico- chimice și microbiologice în conformitate cu ISO 17025:2005.

În cadrul acestui subcapitol s-a efectuat o documentare teoretică în ceea ce privește implementarea sistemelor de siguranță și calitate în cadrul laboratoarelor de analize fizico-chimice în conformitate cu ISO 17025:2005.

Implementarea standardului ISO 17025 în cadrul unui laborator de analize fizico-chimice, laboratorul Gemanalysis (laborator la a cărui organizare și punere în funcțiune am participat activ încă din faza de proiectare în calitate de director de calitate), reprezintă un pas important pentru asigurarea calității muncii. Un laborator acreditat în baza unui sistem de management al calității (ISO 17025:2005) demonstrează că este competent tehnic și că este capabil să genereze rezultate valide din punct de vedere tehnic.

În prima parte s-a efectuat un studiu privind importanța calității în cadrul unei companii care oferă servicii pentru întreaga populație, s-a explicat noțiunea de management al calității

și s-au enumerate avantajele implementării unui sistem de management al calității în cadrul unui laborator de analize fizico-chimice și microbiologice.

Implementarea standardului ISO 17025:2005 reprezintă un pas important pentru asigurarea calității muncii în cadrul unui laborator de analize fizico - chimice. Un laborator acreditat în baza standardului internațional de calitate demonstrează că este competent din punct de vedere tehnic și că este capabil să genereze rezultate corecte. Structura de organizare și cea de management conform standardului de calitate ISO 17025:2005 trebuie să fie clară de aceea s-a elaborat o organigramă performantă (figura II.132). Conform organigramei întocmite și a standardului ISO 17025 directorul de calitate are responsabilitatea de a verifica dacă sistemul funcționează și este urmărit în orice moment. În cazul în care sistemul prezintă probleme el are acces la cel mai înalt nivel de management.

Acreditarea unui laborator după standardul internațional de calitate ISO 17025:2005 este un proces care cere timp, resurse financiare și multă muncă din partea personalului angajat. Deoarece se pare că obținerea certificatului de acreditare este un lucru greu de realizat, în realitate păstrarea lui este o operație mult mai dificilă.

Îmbinând armonios aspecte interdisciplinare complexe și luând în considerare conținutul și modul de abordare al obiectivelor stabilite, al prelucrării rezultatelor experimentale, lucrarea încearcă să satisfacă cerințele actuale, să răspundă unor exigențe științifice și aplicative, atât din punct de vedere al teoriei sistemelor, al fundamentelor chimice, cât și din punct de vedere al aspectelor specifice legate de ingineria chimică implicate direct în problemele calității apelor potabile.

Nu în ultimul rând, trebuie specificat faptul că rezultatele științifice obținute în cadrul acestei lucrări pot fi transmise organelor abilitate administrative atât din România cât mai ales din Cipru, în vederea luării unor măsuri de către acestea pentru remedierea deficiențelor legate de alimentarea cu apă potabilă și evident îmbunătățirea calității acesteia.