

Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică
Universitatea "Babeș -Bolyai"
M.Kogalniceanu nr.1, 400082
Cluj-Napoca, România

Sidonia-Gabriela VANCEA

DISTRIBUȚIA POLUANȚILOR ORGANOCOLORAȚI IN BAZINUL
SOMEȘ

REZUMAT

Conducător științific: Prof.Dr. Luminița SILAGHI-DUMITRESCU

-Cluj-Napoca 2009-

Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică
Universitatea "Babeș -Bolyai"
M.Kogalniceanu nr.1, 400082
Cluj-Napoca, România

Sidonia-Gabriela VANCEA

DISTRIBUȚIA POLUANȚILOR ORGANOCOLORURAȚI IN BAZINUL
SOMEȘ

REZUMAT

Conducător științific: Prof. Dr. Luminița SILAGHI-DUMITRESCU

-Cluj-Napoca 2009-

Teza de doctorat-Sidonia-Gabriela Vancea

Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică
Universitatea ‘Babeș -Bolyai’
M.Kogălniceanu nr.1, 400082
Cluj-Napoca, România

Sidonia-Gabriela VANCEA

Teza de doctorat

Comisia

Presedinte

Prof.Dr.Ilea Petru, U niversitatea ‘Babeș -Bolyai’, Cluj-Napoca, România

Referenți:

Prof.dr.Burtică Georgeta, Universitatea Tehnică ‘Traian Vuia’, Timișoara, România

Prof.dr.Rusu Tiberiu, Universitatea Tehnică Cluj-Napoca,

Conf.dr.Stanca Maria ,Universitatea‘Babes -Bolyai’, Cluj Napoca, România

Conducător științific:Prof. Dr.Luminița Silaghi-Dumitrescu, Universitatea ‘Babeș-Bolyai’, Cluj-Napoca,
România

Data sustinerii: 2009

CUPRINS

Introducere	6
1.Cap. I-Noțiuni generale cu privire la compușii organoclorurați	15
1.1.Clorul și compușii lui	
1.1.2. Clorul ca și agent de tratare a apelor de suprafață în vederea potabilizării	18
1.1.3.Avantajele și dezavantajele tratării cu clor a apei	19
1.2. Formarea compușilor organohalogenati	20
1.2.1.Acțiunea clorului asupra unor poluanți organici conținuți în apă	21
1.3.Clasificarea compușilor organohalogenati	22
1.4.Prezența compușilor organoclorurați în apa brută și în apa tratată	24
1.5. Compușii organoclorurați prezenți în sedimente	31
1.6.Compușii organoclorurați naturali din apă freatică subterană	31
1.7. Compușii organoclorurați prezenți în sol	34
1.8. Considerații cinetice privind formarea compușilor organohalogenati	45
1.9.Considerații cinetice ale reacției clorului cu acizii humici conținuți în ape	39
1.10. Mecanismul formării compusilor organohalogenati	40
Cap. II. Apa	
Generalități	45
2.1. Date generale despre distribuția apei în bazinul Someș și stațiile de tratare	45
2.1.1 Rețeaua hidrografică a râului Someș	46
2.1.2.Delimitarea administrativă și caracteristicile demografice	47
2.1.3.Precipitațiile medii anuale	49
2.1.4 Temperatura medie anuală a aerului	49
2.1.5. Scurgerea medie anuală	50
2.2. Localizarea stațiilor de tratare a apei din bazinul râului Someș	50
2.3.Tratarea apei în scopul potabilizării în municipiul Dej	51
2.3.1.Stația de tratare a apei S.C. Someș S.A Dej	51
2.4.Stația de tratare a apei din orașul Jibou	55
2.5. Stația de tratare a apei din orașul Beclean	56
Cap.III Platforma Industrială Nord Dej-Instalația de fabricare a celulozei și hârtiei	
3.1.Instalația de fabricare a celulozei și hârtiei din cadrul S.C.Someș S.A.Dej	61
3.1.1.Instalația de preparare lemn	62
3.1.2.Instalația de fierbere continuă Kamyra	62
3.1.3.Instalația de sortare - spălare a celulozei naturale	62
3.1.4.Instalația de albire a celulozei	62
3.1.5Instalația de albire a celulozei-instalație cu evacuări importante în apele reziduale	62

3.1.5.1. Albirea celulozei	62
3.1.5.2. Selectivitatea agenților de albire utilizați	63
3.1.5.3. Gradul de alb final și stabilitatea acestuia	63
3.1.5.4. Costul albirii	63
3.1.5.5. Poluarea mediului	63
3.1.5.6. Modul de acțiune al agenților chimici utilizați pe liniile de albire	63
3.1.5.6.1. Treapta de albire cu clor (prealbirea)	63
3.1.5.6.2. Extracția alcalină	65
3.1.5.6.3. Spălarea celulozei după treptele de tratare cu chimicale	66
3.1.5.6.4. Albirea propriu-zisă	67
3.1.5.6.5. Dioxidul de clor (ClO ₂)	68
3.1.5.6.6. Hipocloritul de sodiu (NaOCl)	68
3.1.5.6.7. Oxigenul	68
3.1.5.6.8. Apa oxigenată	68
3.1.5.7. Factorii care influențează procesul de albire a celulozei	69
3.1.5.7.1. Valoarea pH-ului în treptele de tratare cu agenți clorurați	71
3.1.5.7.2. Durata procesului – viteza reacțiilor	71
3.1.5.7.3. Concentrația reactivilor și consistența pastei	72
3.1.6. Mașina de deshidratare a celulozei	74
3.1.7. Instalația de regenerare a sărurilor sodice	74
3.1.8. Instalația de preparare a reactivilor pentru albirea celulozei	74
3.1.9. Mașina de fabricat hârtie	74
3.1.10. Prepararea pastei de celuloză	74
3.1.11. Instalațiile de producere a utilităților	74
3.1.12. Instalațiile de preparare apă industrială, apă potabilă, apă demineralizată și apă dedurizată	74
3.1.13. Instalația de epurare a efluenților rezultați	75
3.1.13.1. Stația de epurare mecano-chimică	75
3.1.13.2. Stația de epurare biologică Urișor	76

CONTRIBUȚII PERSONALE

Cap. IV Modul de eșantionare al probelor de apă din râul Someș și metoda de analiză a compușilor organoclorurați

4.1. Prezentarea ariei geografice studiate	79
4.2. Descrierea planului de eșantionare în vederea determinării produșilor de dezinfecție organoclorurați din stațiile de tratare aflate în vecinătatea râului Someș	81
4.2.1. Plan de eșantionare la Stația de tratare a apei de la S.C. Someș S.A. Dej	82
4.2.2. Planul de eșantionare la Stația de tratare a apei Jibou	83
4.2.3. Planul de eșantionare la Stația de tratare a apei Beclean	85

4.2.4. Modul de eşantionare al probelor de apă în vederea determinării produşilor de dezinfecţie organocloruraţi – Trihalometanii	86
Cap.V. Produşii de dezinfecţie organocloruraţi rezultaţi din staţiile de tratare situate în vecinătatea râului Someş si din reţelele de distribuţie	
5.1. Principalii produşi de dezinfecţie organocloruraţi – trihalometanii	93
5.2. Clorul si produşii săi de dezinfecţie în staţiile de tratare a apei din localităţile Dej, Jibou si Beclean	94
5.2.1. Trihalometanii din staţia de tratare Beclean şi reţeaua de distribuţie a oraşului Beclean	97
5.2.2. Trihalometanii din staţia de tratare Jibou şi reţeaua de distribuţie a oraşului Jibou	110
Cap.VI Compuşii organocloruraţi identificaţi în apa râului Someş	
6.1. Compuşii organocloruraţi identificaţi în probele de apă recoltate din râul Someş în zona oraşului Jibou	118
6.2. Compuşii organocloruraţi identificaţi în probele de apă recoltate din râul Someş, în zona localităţii Beclean	132
6.3. Compuşii organocloruraţi identificaţi în probele de apă recoltate din râul Someş, în zona municipiului Dej	138
6.4. Compuşii organocloruraţi identificaţi în probele de apă recoltate din râul Someş, în zona municipiului Gherla	147
Cap. VII Poluarea cu compuşi organocloruraţi în râul Someş indusă de Platforma Industrială Nord Dej-fabrica de celuloză şi hartie	
	151
Cap. VIII Formarea trihalometanilor în staţia de tratare şi reţeaua de distribuţie din municipiul Dej	
	160
8.1.Efectul doza de clor aplicată în staţiile de tratare a apei potabile din Dej, asupra formării trihalometanilor în reţeaua de distribuţie din municipiul Dej	161
8.2.Natura si concentraţia materiei organice dizolvate din apă supusa tratării	163
8.3.Timpul de reacţie al clorului	166
Cap. IX Concluzii generale	
	171
Bibliografie	184
Publicaţii	

Introducere

Mediul acvatic al comunității trebuie protejat în fața poluării, în special a celei cauzate de anumite substanțe persistente, toxice și bioacumulabile printr-o acțiune simultană a guvernelor statelor și a diferitelor agenții de protecție a mediului din toată lumea.

Scopul tezei de doctorat a fost monitorizarea distribuției compușilor organoclorurați rezultați din activități industriale și agricole și a trihalometanilor din Bazinul Someș, respectiv al râului Someșul Mare.

Metoda de determinare aleasă a fost specifică tipului de poluanți organoclorurați – cea mai bună metodă s-a dovedit cromatografia de gaze cu detector cu captură de electroni.

Directiva Cadru Apa 2000/60/EC, privind standardele de calitate ale mediului în domeniul apei-Partea A, prevede compușilor organohalogenati, concentrații maxime admise în apele interioare de suprafață.

Poluarea prin deversarea diferitelor substanțe periculoase din cadrul Listei I(Directiva UE/ 464/ CEE, transpusă în legislația românească prin HG 351/ 2005, în care sunt nominalizați și compușii organoclorurați, trebuie eliminată.

Pe parcursul studiului realizat în perioada 2006-2008, au fost efectuate monitorizări privind compușii organoclorurați din apa râului Someș, în zonele: Jibou, Beclean și Dej.

S-au eșalonat probe de apă lunar, din punctele de monitorizare stabilite, respectiv stațiile de tratare a apei din toate localitățile prezentate, din amonte și aval Someș.

Au fost puși în evidență derivați organoclorurați de tipul: cloroformul, clorura de metilen, tetraclorura de carbon, diclorometanul. Tricloroetilenă, tetracloroetilenă și triclorobenzenul nu au fost identificați.

Dintre trihalometani, cloroformul a fost cel mai adesea determinat, în concentrații semnificative, comparativ cu bromodiclorometanul, clorodibromometanul sau bromoformul. Valorile înregistrate pentru trihalometani se încadrează în limitele maxime admise conform prevederilor legale în vigoare

Acești compuși ar putea proveni din activitățile desfășurate pe platformele industriale din zonele studiate, fapt care este îngrijorător

IV.CONTRIBUTII PERSONALE

Cap. IV Modul de eșantionare al probelor de apă din râul Someș și metoda de analiză a compușilor organoclorurați

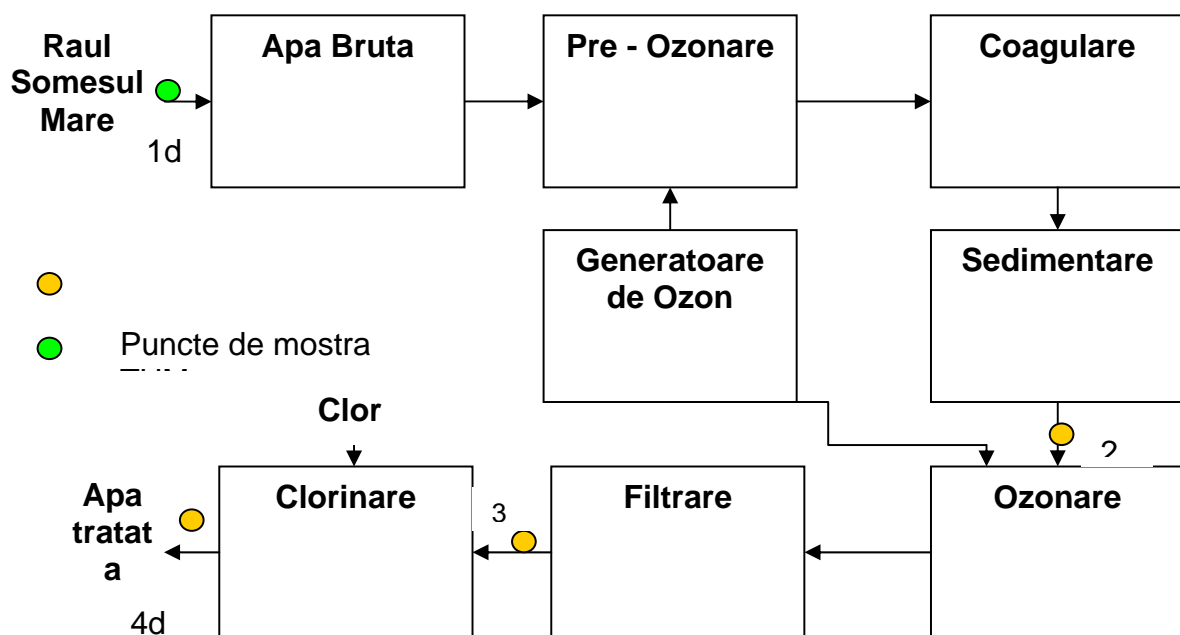
4.1. Prezentarea ariei geografice studiate -Fig.1



Aria studiată face parte din bazinul hidrografic al râului Someș, respectiv al râului Someșul Mare. Localizarea stațiilor de tratare a apei în Bazinul Someș, este redată în fig. 1.

Someșul Mare și Someșul Mic străbat rapid zona montană pentru a se întâlni în vecinătatea municipiului Dej. Studiul calității râului Someșul Mare este de maximă importanță deoarece este sursa de apă potabilă pentru mai multe orașe mari din zona: Dej, Beclean, Năsăud.

4.2. Descrierea planului de eșantionare în vederea determinării produșilor de dezinfecție organoclorurați din stațiile de tratare aflate în vecinătatea râului Someș 4.2.1. Plan de eșantionare la Stația de tratare a apei de la S.C. Someș S.A. Dej-Fig.2



4.2.4. Modul de eșantionare al probelor de apă în vederea determinării produșilor de dezinfecție organoclorurați – Trihalometanii.

Probele de apă din care s-a urmărit determinarea calitativă și cantitativă a trihalometanilor au fost analizate prin metoda cromatografiei de gaze, cu Cromatograful de gaze Trace GC Ultra, care a fost prevăzut cu un detector cu captură de electroni (^{63}Ni).

Coloana utilizată a fost de tip TR-V1 cianopropilfenil polisiloxan, 30 m x 53 mm, cu grosimea stratului de 3 μm . Gazul purtător utilizat a fost azotul.

Condițiile de operare ale gaz cromatografului GC-ECD au fost cele prezentate în tabelul 4.2. din lucrare.

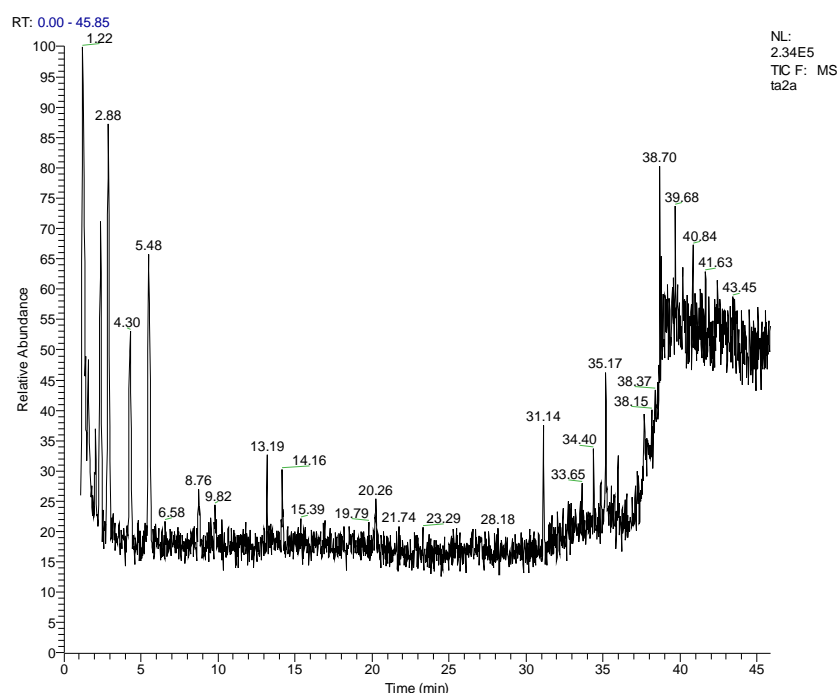
Soluția a fost păstrată în frigider la o temperatură constantă de 4 °C, ferită de expunere la lumină.

Curba de calibrare a fost efectuată utilizând această soluție standard de trihalometani cu intervalul concentrațiilor cuprinsă între 1 și 100 $\mu\text{g/l}$, pentru fiecare compus în parte.

Cap.VI Compușii organoclorurați identificați în apa râului Someș

6.1. Compușii organoclorurați identificați în probele de apă recoltate din râul Someș, în zona orașului Jibou

Cromatograma unei probe analizată în anul 2007, din râul Someș în zona Jibou:



Compus	Țimp de retenție
1.22	Cloroform
2.37	Benzen
2.88	Tricloroetilena
4.30	Clorura de metilen
5.46	Tetracloroetilena
13.19	Cis-1,3-cloropropilena
14.16	Cis-1,3-dicloropropan
31.14	1-decan
35.17	2,3-dicloro Benzenamina-acidului n-decanoic
38.70	Acidul n-decanoic

Cromatograma 1

Tabel 1

Din determinările efectuate în anul 2007, din râul Someș în zona Jibou, între cele 2 puncte de eșantionare, punctul 1 situat la ieșirea din municipiul Jibou și punctul 2 de eșantionare, la 6 km față de punctul 1 de eșantionare, se observă variația concentrațiilor compușilor organoclorurați (tricloroetilenă, tetracloroetilenă și diclorometan), astfel:

-Cele mai mari concentrații s-au înregistrat în lunile de vara, iunie și iulie.

-Concentrațiile de tricloroetilenă, tetracloroetilenă și diclorometan se înjumătățesc în punctul 2 de eșantionare, față de cele rezultate în urma analizării probelor de apă din punctul 1 de eșantionare.

-Concentrațiile acestor compuși organoclorurați, cresc de la începutul anului până la jumătatea acestuia, după care descresc proportional.

S-au efectuat determinări cantitative în 6 puncte de eșantionare din râul Someș la 10 km aval Jibou, în luna mai 2007, când s-a constatat că cele mai mari concentrații s-au înregistrat pentru tricloroetilenă, apoi pentru tetraclorură de carbon urmată de tetracloroetilenă, restul situându-se sub limita de detecție.

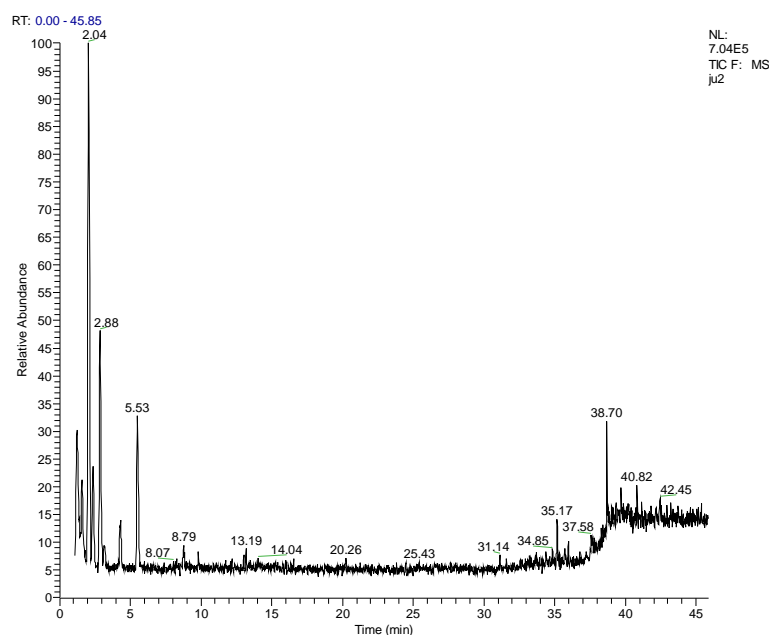
În lunile mai și iulie 2007, s-au efectuat determinări în zona Jibou, privind identificarea unor pesticide organoclorurate din apa râului Some. Astfel, concentrații mari au fost înregistrate pentru: pp-DDE, – 0.105 [μg/l], pentru α-HCH 0.094 [μg/l], γ-HCH – 0.18 [μg/l], iar compușii aldrin și dieldrin, nu au fost detectați.

CONCLUZII PARȚIALE: În zona Jibou s-au identificat:

- concentrații ridicate de tricloroetilenă, tetracloroetilenă și diclorometan
- concentrații reduse de metilen și cloroform
- concentrații infime de pesticide organoclorurate: HCH, DDE, DDT
- nu s-au identificat compușii: triclorobenzen, pentaclorobenzen și hexaclorobenzen.

Acestea pot proveni din activitățile industriale desfășurate în zona, dezinfectia apei potabile și din agricultură.

6.2. Compușii organoclorurați identificați în probele de apă recoltate din râul Someș, în zona localității Beclean
Cromatograma unei probe de apă analizată în anul 2007, din râul Someș, zona Beclean:



Compus	Timp de reținere
1.25	Cloroform
1.59	Clorura de metilen
2.04	Tetracloroetan
2.35	Tetraclorura de carbon
2.88	Bromodiclorometane
3.14	α,α-dicloroacetona
4.62	Toluen
5.53	2,6-diclorofluorobenzen
8.79	Etilbenzen
35.17	Benzenamina 2,3-dicloro
38.70	1,6-dicloro-6-nitranilina

Cromatogram 2

Tabel 2

Studiul s-a efectuat și în zona Beclean, în luna iulie 2007, pentru 6 probe din râul Someș, recoltate la distanțe de câte 2m, 3 probe de pe malul drept și 3 probe de pe malul stâng al râului Someș, identificându-se compușii organoclorurați : cloroform, tricloroetilenă și tetracloroetilenă.

În unele cazuri (cloroform) variațiile concentrației de la o probă la alta sunt cu 50 % mai mari.

Comparativ cu luna iunie 2007, în luna decembrie a aceluiași an, determinările efectuate au arătat că s-au înregistrat creșteri ale concentrațiilor pentru compușii:

- clorura de metilen cu până la 100%

-tricloroetilenă, tetracloroetilenă și cloroform, cu până la 35 %

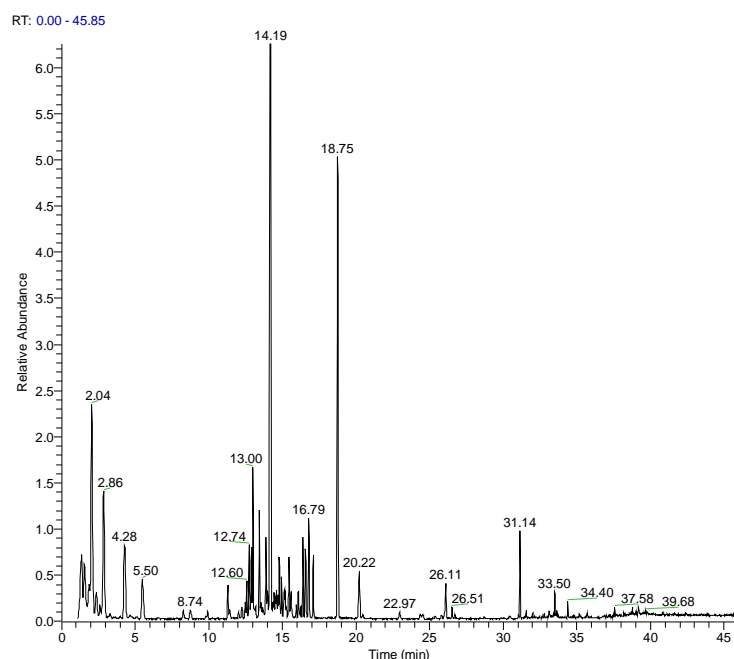
CONCLUZII PARȚIALE in zona Beclean s-au identificat:

-diferențe între concentrațiile compușilor organoclorurați în funcție de variațiile sezonale, cu cca. 35% mai mari în perioada de vară, față de perioada de iarnă;

-pesticide organoclorurate, determinându-se compușii: α -HCH 0.042 -0.069 $\mu\text{g/l}$, γ -HCH 0.095- 0.025 $\mu\text{g/l}$, pp-DDE 0.024-0.17 $\mu\text{g/l}$, op-DDT 0.016- 0.18 $\mu\text{g/l}$ și pp-DDT 0.088 - 0.093 $\mu\text{g/l}$.

Acestea pot rezulta din activitățile industriale desfășurate pe platforma industrială, dezinfecția apei și din agricultură.

6.3.Compușii organoclorurați identificați în probele de apă recoltate din râul Someș, în zona municipiului Dej



NL:
1.83E8
TIC F: MS
a687

Compus	Timp de retenție
1.39	Clorura de acetyl
1.55	3-cloro-1 propan
2.04	Cloroform
2.37	Benzene
2.86	Tricloroetilena
4.28	Toluen
5.50	Tetracloroetilena
8.28	Etilbenzen
8.74	o-xilen
9.93	n-octan bromociclohexan
11.31	Clorura de etil
12.25	Clorura de alil
12.60	Cis-1,3-dicloropropilena
12.74	Cis-1,3-dicloropropan
13.00	1-dodecane
13.43	1-tridecanol
13.88	3,5-dimetiloctan
14.19	Cis-1,2-dicloroetena
15.47	Clorotiazida
16.39	Triclorometilbenzen
16.79	Acid dodecanoic
18.75	Cloroxina
19.75	Tricloronitrometan
20.22	Clorometilsilan
22.97	1-tetradecanol
24.37	Nonandiol diclorida
26.11	2-cloro 1,3 butadiena
26.51	Cloroacetaldehida
31.14	Bis-2-cloroetileter

Cromatograma 3

Tabel 3

Variația concentrației cloroformului în perioada anului 2007, diferă mult între cele 2 puncte de eșantionare amonte și aval Someș. În perioada mai-octombrie 2007. În aval, s-au înregistrat concentrații mari, valoarea maximă fiind înregistrată în luna august 2007, fiind dublă față de concentrația din amonte Someș.

De asemenea, din determinările efectuate în perioada anului 2007, rezultă creșterea concentrației tricloroetilenii, tetracloroetilenii și a tetraclorurii de carbon, în aval Someș față de amonte Someș.

Valoarea maximă pentru tetraclorură de carbon a fost determinată în luna august 2007 în proba recoltată din aval – 21.14 µg/l, față de concentrația maximă admisă, 12 µg/l, ceea ce este îngrijorător.

Cap. VII Poluarea cu compuși organoclorurați în râul Someș indusă de Platforma Industrială Nord Dej-fabrica de celuloză și hârtie

Datorită faptului că s-au înregistrat creșteri ale concentrației cloroformului în aval față de amonte Someș și acestea ar putea proveni de la unele activități industriale desfășurate pe Platforma Industrială Nord Dej, apele uzate din municipiul Dej fiind evacuate prin stația de epurare biologică Urișor-apartinătoare fabricii de celuloză și hârtie după o prealabilă epurare, în râul Someș, am început monitorizarea zonei, respectiv a râului Someș, referitoare la identificarea compușilor organoclorurați care ar putea proveni de la această instalație.

Procesul tehnologic de fabricație a celulozei și hârtiei desfășurat la această instalație constă în etapele:

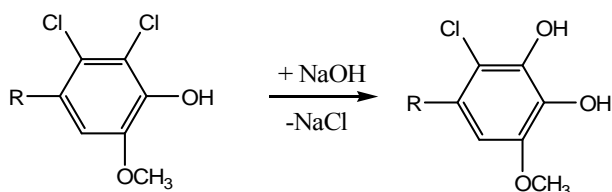
- Pregătire lemn (decojire, tocare, sortare)
- Fierberea tocăturii în soluție alcalină
- Sortarea pastei celulozice
- Spălarea pastei celulozice
- Albirea celulozei prin tratare cu agenți chimici care îndepărtează restul de lignină, decolorare
- Mașina de hârtie
- Mașina de deshidratare a celulozei

Albirea celulozei

Pasta de celuloză este supusă procesului de albire, care se face după o tehnologie convențională cu clor. Celuloza este tratată cu agenți de albire în 2 trepte de tratare cu clor, extracție alcalină și apoi o treaptă de tratare cu clor și dioxid de clor.

Reacția de halogenare

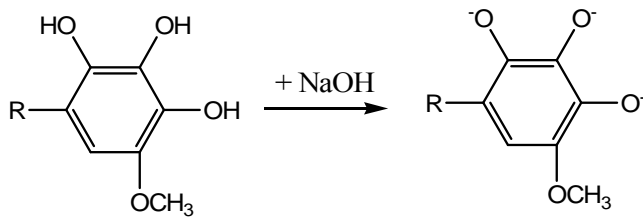
Se poate realiza prin adăugarea halogenului la legătura dublă din catena laterală propanică și/ sau prin substituție în inelul benzenic, fie în catena laterală. În primele etape are loc SE în nucleul aromatic în poziția 5 sau 6.



Schema 1

Urmează etapa de extracție alcalină după următorul mecanism:

.Lignina clorurată este parțial solubilă în apă și pentru extragerea ei din celuloză este tratată cu alcalii diluate, când se produce ionizarea grupelor acide formate la clorurare precum și scindarea la 60-90% din clorul inclus în



lignină.

Schema 2

NaOH adăugat la extracție, neutralizează grupările fenolice, ducând la formarea de fenolați de sodiu, forma cea mai solubilă a ligninei.

Oxidarea poate merge mai departe, până la eliminarea grupărilor carbonil din catena laterală și CO₂.

Schema de albire trebuie să cuprindă obligatoriu și cel puțin o treaptă de oxidare, urmată de o spălare pentru îndepărtarea ligninei care se solubilizează.

Alți agenți de albire: dioxidul de clor (reacționează lent cu lignina însă trebuie mărită temperatura procesului), hipocloritul de sodiu (se oxidează până la acizi organici și CO₂), oxigenul (cel mai bun oxidant) și apa oxigenată (cel mai ecologic).

În urma rezultatelor obținute a devenit tot mai evident faptul că o pondere majoră în aportul cu compuși organoclorurați ai apei râului Someș, este platforma industrială din Dej, respectiv această instalație.

Cu toate aceste rezultate nu ofereau în mod cert dovada că fabrica de celuloză și hârtie este unica sursă de poluare cu potențial major în compuși organoclorurați, asupra râului Someș.

Astfel, în momentul opririi planificate a fabricii pe o durată de 2 săptămâni, în luna iulie 2007, se așteptau rezultate mai evidente.

S-au efectuat prelevări de probe de apă din râul Someș, timp de 1 lună de zile consecutiv, lună în care a fost cuprinsă atât perioada de înainte de oprirea fabricii cât și în cele 2 săptămâni, timp în care fabrica era oprită.

Rezultatele determinărilor evidențiază o tendință de scădere după ziua a 15-zecea a cloroformului.

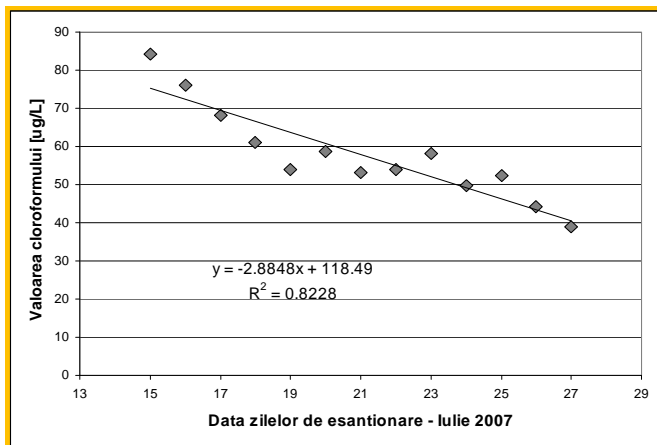


Fig.3-Variația concentrației de cloroform [µg/l] în aval de Dej, platforma industrială cu fabrica de celuloză și hârtie în perioada lunii iulie 2007, după oprirea fabricii.

Dacă înainte de oprirea fabricii, concentrațiile au fost cuprinse între 60-90 µg/l, după momentul opririi fabricii se înregistrează o tendință de scădere a concentrației cloroformului din probele de apă prelevate în zilele care au urmat.

Același comportament se observă și în cazul tetracloroetilenei și al tricloroetilenei:

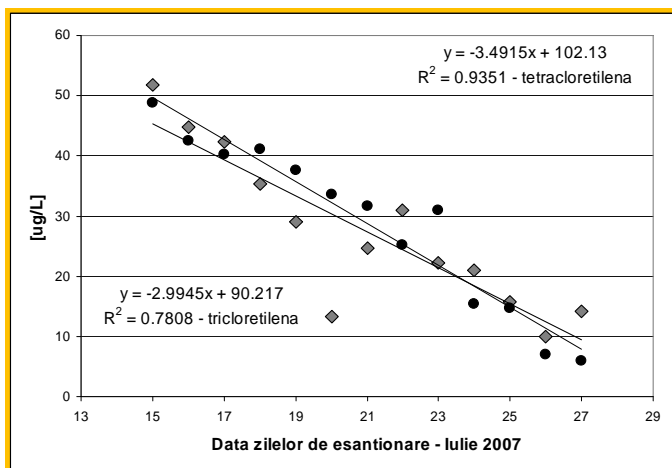


Fig.4 - Variația concentrației tricloroetilenei și tetracloroetilenei [µg/l] în aval de Dej, platforma industrială cu fabrica de celuloză și hârtie, în perioada lunii iulie 2007, după oprirea fabricii.

CONCLUZII PARȚIALE-In municipiul Dej s-au determinat:

- valori crescute ale concentrației compușilor organoclorurați, comparativ cu cele înregistrate în celelalte localități monitorizate;
- tetraclorura de carbon, tricloroetilena, tetracloroetilena și cloroformul au avut concentrații care se încadrează în concentrațiile maxime admise, în afară de tetraclorura de carbon;
- diferențele dintre concentrațiile compușilor organoclorurați înregistrate în aval și amonte Someș, conduc la concluzia că activitățile desfășurate pe platforma industrială Nord Dej, respectiv fabrica de celuloză și hârtie au un aport în poluarea râului Someș cu compuși organoclorurați, precum și activitățile agricole din zonă.

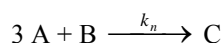
Cap. VIII Formarea trihalometanilor în stația de tratare și rețeaua de distribuție din municipiul Dej

8.1Efectul doză de clor aplicată în stațiile de tratare a apei potabile din Dej, asupra formării trihalometanilor în rețeaua de distribuție din municipiul Dej

Studiile anterioare au demonstrat că factorii principali care favorizează procesul de formare a THM sunt: doza de clor aplicată la stația de tratare, clorul rezidual din rețelele de distribuție, concentrația și natura materiilor organice prezente în apă, timpul de contact și pH-ul apei.

S-a analizat formarea THM în stația de tratare a apei și rețeaua de distribuție a municipiului Dej.

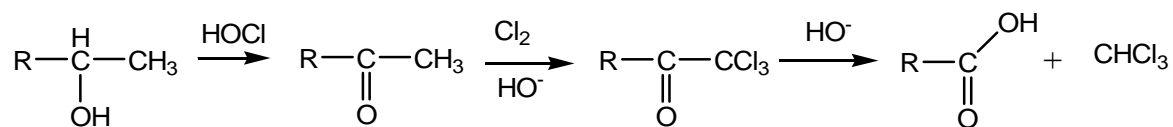
Reacția obișnuită de formare a haloformilor în chimia organică este de ordinul 0 în raport cu clorul, dar în reacțiile complexe ce au loc în apele naturale este foarte greu de apreciat. Formarea THM poate fi etapa decisivă de reacție:



în care : A - HOCl; B - TOC; C - THM, iar k_n este constanta de ordinul n al reacției.

Schema 4-Reacția generală de formare a THM

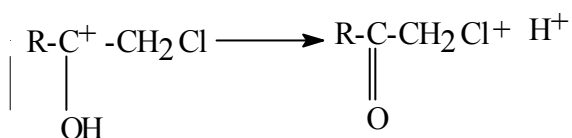
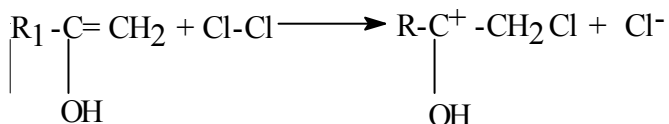
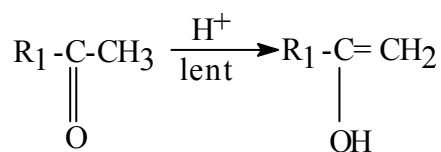
Formarea THM are loc în medii alcaline, după un mecanism în care etapa I presupune oxidarea alcaliilor la cetonele corespunzătoare



Schema 5-Mecanismul formării THM in mediul alcalin

Urmează clorurarea exhaustivă, in trepte in mediu bazic până la cetona clorurată corespunzătoare, care suferă o scindare intr-un acid carboxilic și cloroform.

In mediu acid, halogenarea este o adiție a clorului la enolul care apare intermediar:



Schema 6-Mecanismul in mediul acid

Etapa de reacție a halogenului care formează carbocationul clorurat este un proces rapid

Formarea acizilor carboxilici și a haloformilor pornind de la precursori cu structură metilcetonică, este posibilă numai in mediu acid.

Sursa de alimentare cu apă in cazul municipiului Dej este râul Someșul Mare, din barajul Mica situat la 1 km de confluența râului Someșul Mic cu râul Someșul Mare.

Pe durata studiului s-au efectuat in fiecare lună, prelevări de probe din următoarele puncte de eșantionare:

- Bazin de colectare al apei brute
- Bazinul de apă preozonizată și filtrată
- Bazinul de apă clorinată
- Rețeaua de distribuție și locuința consumatorului

Cele mai mari concentrații de compuși organoclorurați din probele analizate au fost inregistrate pentru cloroform, in rețeaua de distribuție din Dej, până la 80μg/l.

Concentrațiile de bromodiclorometan și diclorobromometan s-au situat sunt sub 6 μg/l.

Cresterea dozei de clor are o influență directă asupra procesului de formare al THM-ului precum și asupra valorii concentrației THM.

In stația de tratare a apei din Dej, inainte de clorinare are loc și procesul de ozonizare in vederea obținerii unei mai bune dezinfecții a apei, apoi tratarea cu clor pentru remanență de rețea, in concentrații de 0,5-0,9 mg/ l.

Cloroformul a fost cel mai adesea determinat, se observă o creștere a concentrației de cloroform în momentul în care doza de clor aplicată în stație a fost mai mare.

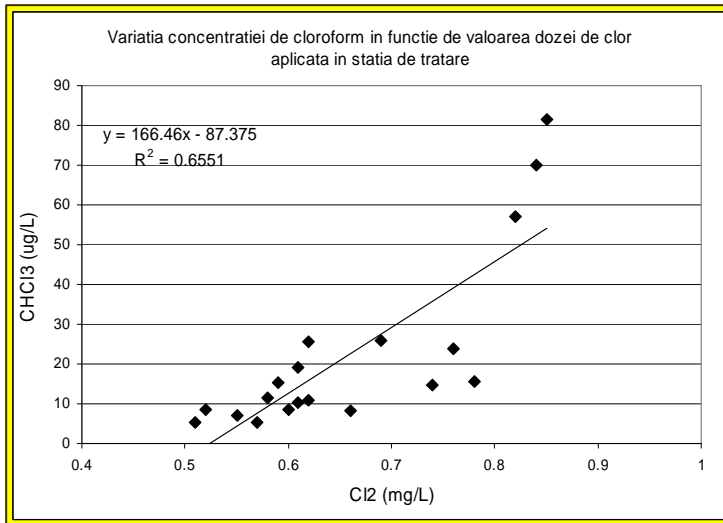


Fig.6-Variația concentrației de cloroform în funcție de valoarea dozei de clor aplicată în stația de tratare

Materiile organice existente în apă joacă un rol deosebit în formarea THM.

În cazul de față, conținutul materiei organice din apă a fost determinat prin reacția de oxidare a substanțelor organice din proba de apă cu KMnO₄, în mediu acid.

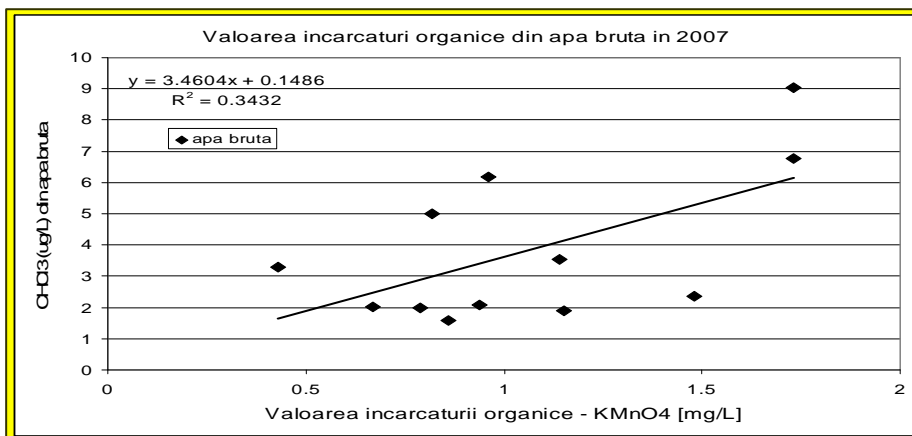


Fig. 7-Variația cloroformului în funcție de valoarea încărcării organice din apa brută în anul 2007, în râul Someș, zona Dej

Din figura 7, se poate vedea că odată cu creșterea concentrației de materii organice se înregistrează o creștere a concentrației cloroformului. În momentul clorinării, valoarea concentrației de cloroform este mai mică după care se înregistrează o creștere când apa clorinată intră în rețeaua localității și în momentul în care acea apă ajunge la ieșirea din localitate.

De asemenea și timpul de reacție, în cazul apei brute, considerat ca și punct de plecare a valorii concentrației cloroformului este 6,47µg/l, în apa filtrată și ozonizată valoarea concentrației este de 8,54 µg/l iar în momentul clorinării, are concentrația de 27,62µg/l, această concentrație crește după 4 ore și jumătate, când apa ajunge la

intrarea in localitate, la valoarea 48,95µg/l. Peste 12 ore, concentrația acestuia atinge valoarea de 61,07µg/l., dupa cum arată figura.8.

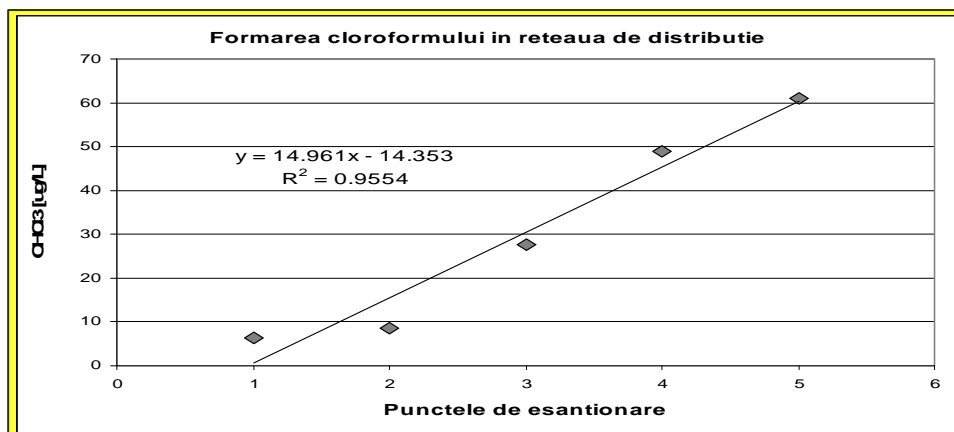


Figura 8-Formarea cloroformului in rețeaua de distribuție a municipiului Dej

CONCLUZII PARTIALE -Formarea THM este influențată major de următorii factori:-doza de clor aplicata in stație in vederea asigurării unei dezinfecții mai eficiente, distanța pe care o parcurge apa in rețeaua de distribuție, timpul de contact, încărcarea organică a apei și variațiile sezoniale.

Cap. IX Concluzii generale

Pe parcursul studiului realizat in perioada 2006-2008, au fost efectuate monitorizări privind compușii organoclorurați din apă râului Someș, in zonele Jibou, Beclean si Dej.

S-au eșalonat probe de apă lunar, din punctele de monitorizare stabilite, respectiv stațiile de tratare a apei din toate localitățile prezentate, din amonte și aval Someș.

Au fost puși in evidență următorii derivați organoclorurați :cloroformul, clorura de metilen, tetraclorura de carbon, diclorometanul, tricloroetilena, tetracloroetilena și triclorobenzenul, in concentrații care se incadrează in limitele admise conform prevederilor legale in vigoare, prezentând depășiri doar tetraclorura de carbon, in zona Dej.

Acești compuși ar putea proveni din activitățile desfășurate pe platformele industriale din zonele studiate, fapt care este ingrijorător.

Dintre trihalometani, cloroformul a fost cel mai adesea determinat, in concentrații semnificative, comparativ cu bromodiclorometanul, clorodibromometanul sau bromoformul.Valorile inregistrate pentru trihalometani se incadrează in limitele maxime admise conform prevederilor legale in vigoare.

Poluarea prin deversarea diferitelor substanțe periculoase din cadrul Listei I(Directiva UE/ 464/ CEE, transpusă in legislația românească prin HG 351/ 2005, in care sunt nominalizați și compușii organoclorurați, trebuie eliminată.

Metoda de determinare aleasă a fost specifică tipului de poluanți organoclorurați – cea mai bună metodă s-a dovedit cromatografia de gaze cu detector cu captură de electroni

LUCRĂRI PUBLICATE

1.M.H. Kovacs, D. Ristoiu, **Sidonia Vancea**, L. Silaghi-Dumitrescu: *Studia*, 2009, *LIV*, 3, 107 – 117.

„Volatile organic disinfection by products determination in distribution system from Cluj-Napoca”

2. Dumitru Ristoiu, Urs von Gunten, Aurel Mocan, Romeo Chira, Barbara Siegfried, Melinda Haydee Kovacs and **Sidonia Vancea** :*Environmental Science and Pollution Research*, 2009, 16, *supl. 1*.

„ Trihalomethane formation during water disinfection in four water supplies in the Somes river basin in Romania”

3.Dumitru Ristoiu, Melinda-Haydee Kovacs, Iovanca Haiduc, **Sidonia Vancea**, *Water environment journal*, 2008, 146 – 152.

„Disinfection efficiency - Trihalomethanes formation after chlorination process”

4.**Sidonia Vancea**, Melinda Haydee Kovacs, Dumitru Ristoiu, L.Silaghi-Dumitrescu: *Studia*,2009. *LIV*, 4, p.

„Chlorinated solvents detection in soil and river water in the area along the paper factory from Dej town,Romania.

Postere prezentate

1. ”Contaminarea apei potabile cu compuși organoclorurați în urma procesului de dezinfectie”-XXIX Romanian Chemistry Conference 4-6 oct. 2006, Caciulata, Romania

Sidonia Vancea, Aurel Mocan, Romeo Chira, Luminita Dumitrescu, Dumitru Ristoiu,*Books of abstracts*, 2006,p.439

2. ”The evaluation of Spatial Fluctuations and Temporal Variability in Estimated Levels of THMs in Drinking Water-International Conference of the Balkan Physical Union, 22-26 aug.2006, Istanbul Turkey

D.Ristoiu, I.Haiduc, M.Culea, A.Mocan, R.Chira and **S.Vancea**.*Book of Abstracts*,_22-26 aug.2006, Istanbul

3. ”Organochlorine identification in waste water and sediments Dej city”-International Conference Environment Natural Sciences Food Industry-1 ST Edition Baia Mare-Romania, 2007.

Sidonia Vancea, Melinda Kovacs, Luminita Silaghi-Dumitrescu, Dumitru Ristoiu,*Conference proceedings*, nov.2007, Baia Mare, p.174

4. ”Disinfectant decay and disinfection by-products formation model development chlorination by-products”, International Conference Environment Natural Sciences Food Industry-1 ST Edition Baia Mare-Romania, 2007.

Kovacs Melinda-Haydee, **Sidonia Vancea**, Dumitru Ristoiu, *Conference proceedings*, nov.2007, Baia Mare, p.67.

5. ”Distributia Solvenilor organoclorurați în apele de suprafață din județul Cluj”- XXX Romanian Chemistry Conference 8-10 oct. 2008, Caciulata, Romania

Melinda-Haydee Kovacs, **Sidonia Vancea**, Luminita Silaghi-Dumitrescu, Dumitru Ristoiu,*Books of abstracts*, 2008, p.373.