

**UNIVERSITATEA BABEȘ-BOLYAI – CLUJ NAPOCA, ROMÂNIA**

**TEZĂ DE DOCTORAT**

**(REZUMAT)**

**CONTRIBUȚII LA DEZVOLTAREA DE NOI METODE DE EXTRACȚIE ȘI  
ANALIZĂ PENTRU CARACTERIZAREA FIZICO-CHIMICĂ ȘI  
ECOTOXICOLOGICĂ A COMPUȘILOR ORGANICI VOLATILI (COV) DIN  
APELE DE SUPRAFAȚĂ**

**CONTRIBUTIONS TO DEVELOPMENT OF THE NOVEL EXTRACTION AND ANALYSIS METHODS  
TO PHYSICOCHEMICAL AND ECOTOXICOLOGICAL  
CHARACTERIZATION OF THE VOLATILE ORGANIC  
COMPOUNDS (VOC) IN SURFACE WATERS**

**Conducator științific**

**Prof. Dr. Dumitru RISTOIU**

**Doctorand**

**KOVACS Melinda Haydee**

**2010**

## Cuprinsul tezei de doctorat

<b>Cuprins</b>	<b>i</b>
<i>Considerații generale</i>	
<b>Capitolul 1.</b>	
<b>Cunoștințe generale despre analiza compușilor organici volatili din apele de suprafață</b>	<b>1</b>
1.1. Compuși organici volatili în mediul acvatic - surse, caracteristici și comportament	2
1.1.1. Clasificarea compușilor organici volatili	2
1.1.2. Surse de poluare în apele de suprafață	5
1.1.3. Transportul fizic al compușilor organici volatili în mediul acvatic	9
1.1.4. Ecuațiile de advecție-dispersie și reactivitate a compușilor organici volatili în sistemul mediului acvatic	11
1.1.5. Reactivitatea biochimică a compușilor organici volatili în apele de suprafață	13
1.1.6. Procesele de distribuție a compușilor organici volatili în diferite matrici ai mediului înconjurător	14
1.2. Prezentare generală a metodelor de extracție a compușilor organici volatili din apele de suprafață	19
1.2.1. Extracția pe bază de solvenți a compușilor organici volatili din apele de suprafață	20
1.2.1.1. Scurtă teorie a extracției lichid-lichid	21
1.2.1.2. Eficacitatea și selectivitatea extracției lichid-lichid	21
1.2.2. Extracția de tip headspace a compușilor organici volatili din apele de suprafață	22
1.2.2.1. Scurtă teorie a extracției headspace	23
1.2.2.2. Relații fizico-chimice de bază	25
1.2.2.3. Precizia extracției de tip headspace	27
1.2.3. Micoextracția pe fază solidă a compușilor organici volatili din apele de suprafață	27
1.2.3.1. Considerații teoretice	27
1.2.3.2. Aspecte cantitative a micoextracției pe fază solidă	29
1.2.3.3. Considerații teoretice asupra optimizării micoextracției pe fază solidă	30
1.3. Analiza instrumentală a compușilor organici volatili din apele de suprafață	31
1.3.1. Cromatografia de gaze în analiza compușilor organici volatili	32
1.3.1.1. Principiul cromatografiei de gaze	32
1.3.1.2. Considerații teoretice asupra proceselor cinetice în cromatografia de gaze	34
1.3.2. Cuplajul cromatograf de gaze-spectrometru de masă în analiza compușilor organici volatili	40
1.3.2.1. Teorii fundamentale în cuplajul cromatograf de gaze-spectrometru de masă	40
1.3.2.2. Ionizarea cu electroni în cuplajul cromatograf de gaze-spectrometru de masă	41
1.3.2.3. Cuadrupolul în spectrometria de masă	43
1.4. Efecte ecotoxicologice ale compușilor organici volatili	45
1.4.1. Efectele expunerii la compuși organici volatili	46
1.4.2. Reglementări asupra reducerii prezenței compușilor organici volatili în apele de suprafață	47
1.5. Sumar	48
1.6. Referințe bibliografice	50

*Contribuții personale*

**Capitolul 2.**

<b>Programul de prelevare a apelor de suprafață în vederea evaluării prezenței compușilor organici</b>	<b>57</b>
2.1. Ideologii și reglementări ale programului de eșantionare	57
2.2. Programul de prelevare a compușilor organici volatili din apele de suprafață din județul Cluj	59
2.2.1. Scurtă prezentare geografică a zonei studiate	60
2.2.1.1. Râul Someș	61
2.2.1.1.1. Râul Someșul Mic	61
2.2.1.1.2. Râul Someșul Mare	62
2.2.1.2. Lacul de acumulare Gilău	63
2.2.2. Aspecte spațiale în programul de prelevare a apelor de suprafață	63
2.2.3. Aspecte temporale asupra prelevării apelor de suprafață	66
2.2.4. Considerații generale asupra prelevării probelor de zăpadă și apă de ploaie	68
2.3. Monitorizarea apei potabile din Județul Cluj	68
2.3.1. Descrierea proceselor de tratare din stațiile de tratare studiate	69
1.3.1.1. Stațiile de tratare Gilău și Zalău	69
1.3.1.2. Stațiile de tratare Beclean și Dej	71
1.3.1.3. Stația de tratare Jibou	72
2.3.2. Logistica prelevării în vederea monitorizării apei potabile	72
2.4. Optimizarea stocării și prelevării probelor de apă de suprafață în vederea determinării compușilor organici volatili	74
2.4.1. Metodologia colectării probelor de apă potabilă și de suprafață	75
2.4.2. Condiții de stocare a probelor de apă	77
2.4.3. Optimizarea stocării prin reagenți chimici	77
2.5. Sumar	78
2.6. Referințe bibliografice	79

**Capitolul 3.**

<b>Extracția și analiza instrumentală a compușilor organici volatili din apele de suprafață</b>	<b>81</b>
3.1. BTEX – hidrocarburi volatili	82
3.1.1. Analiza prin metoda standard	82
3.1.2. Analiza GC-FID al compușilor BTEX după extracția HS	83
3.1.2.1. Reactivi	83
3.1.2.2. Condițiile de operare a extracției HS	83
3.1.2.3. Condițiile de operare GC-FID	87
3.1.3. Analiza HS-SPME-GC-FID	89
3.1.3.1. Dispozitivul HS-SPME	89
3.1.3.2. Optimizarea parametrilor HS-SPME	89
3.1.3.3. Performanțele metodei	92
3.1.4. Analiza SPME-GC-FID al compușilor BTEX din apele de suprafață	92
3.1.4.1. Reactivi	93
3.1.4.2. Procedura microextracției pe fază solidă și al analizei instrumentale	93
3.1.4.3. Performanțele metodei	94
3.2. Extracția și analiza n-alcanilor din apele de suprafață	96
3.2.1. Analiza HS-GC-FID al n-alcanilor	97
3.2.1.1. Reactivi	97

3.2.1.2. Parametri de operare HS-TriPlus	97
3.2.1.3. Condițiile de operare al aparatului GC-FID	98
3.2.2. Analiza HS-SPME GC-MS al n-alcanilor	99
3.2.2.1. Procedura de extracție HS-SPME al n-alcanilor din apele de suprafață	100
3.2.2.2. Condițiile de operare GC-MS	103
3.3. Compuși organoclorurați volatili	104
3.3.1. Extracția pe bază de solvenți a compușilor organoclorurați volatili	105
3.3.1.1. Reactivi	105
3.3.1.2. Selecția solvenților organici pentru extracția compușilor organoclorurați volatili prin procedura LLE (LLE la scală macro)	106
3.3.1.3. Îmbunătățirea procedurii extracției lichid lichid în cazul compușilor organoclorurați volatili din apele de suprafață (LLE la scală micro)	109
3.3.2. Analiza HS-GC-ECD a compușilor organoclorurați volatili	110
3.3.2.1. Optimizarea parametrilor extracției compușilor organoclorurați volatili din probele de apă de suprafață	111
3.3.2.2. Precizia și îmbunătățirile performanței metodei cromatografice de gaze pentru analiza compușilor organoclorurați volatili din probele de apă de suprafață	113
3.3.3. Analiza HS-SPME-GC-ECD vs. HS-SPME-GC-qMS al compușilor organoclorurați volatili	116
3.3.3.1. Îmbunătățirea procedurii de analiză HS-SPME-GC-ECD în cazul compușilor organoclorurați volatili din probele de apă	116
3.3.3.1.1. Îmbunătățirea procedurii HS-SPME	117
3.3.3.1.2. Îmbunătățirea procedurii analitice GC-ECD	119
3.3.3.1.3. HS-SPME GC-ECD method performance	120
3.3.3.2. Îmbunătățirea procedurii HS-SPME-GC-MS în cazul compușilor organoclorurați volatili din probele de apă de suprafață	122
3.3.3.2.1. Îmbunătățirea procedurii HS-SPME	122
3.3.3.2.2. Îmbunătățirea procedurii GC-MS	123
3.4. Alcoolii	124
3.4.1. Reactivi	124
3.4.2. Extracția lichid-lichid al amino alcoolilor din probele de apă de suprafață	125
3.4.3. Extracția HS-SPME al compușilor alcoolici din apele de suprafață	126
3.4.3.1. Influența temperaturii și a timpului de extracție asupra procedurii HS-SPME	127
3.4.3.2. Influența ratei de agitare asupra procedurii HS-SPME	127
3.4.3.3. Influența ajustării pH-ului și a forței ionice a probei asupra procedurii HS-SPME	128
3.4.4. Compararea performanțelor metodelor GC-FID și GC-MS în cazul analizei compușilor alcoolici din probele de apă	129
3.4.4.1. Analiza GC-MS	129
3.4.4.2. Analiza GC-FID al alcoolilor din probele de apă	130
3.4.4.3. Performanța metodei GC-FID vs. GC-quadrupole MS performanța metodei	131
3.5. Fenoli volatili	133
3.5.1. Reactivi	133

3.5.2. Extracția pe bază de solvenți a compușilor fenolici din apele de suprafață	134
3.5.2.1. Alegerea solvenților în cazul extracției lichid lichid a compușilor fenolici din apele de suprafață	134
3.5.2.2. Extracția pe bază de etanol a compușilor fenolici din apele de suprafață	134
3.5.2.3. Extracția pe bază de diclorbenzen a compușilor fenolici din apele de suprafață	135
3.5.3. Extracția HS-SPME compușilor fenolici din apele de suprafață	136
3.5.3.1. Procedura HS-SPME în cazul analizei compușilor fenolici din apele de suprafață	136
3.5.3.2. Procesul de derivatizare	137
3.5.3.3. Ajustarea pH-ului și a forței ionice a probei în cazul analizei compușilor fenolici din apele de suprafață	138
3.5.3.4. Influența timpului, temperaturii, ratei de agitare și a timpului de desorbție asupra performanței procedurii HS-SPME	138
3.5.4. Separarea instrumentală și detecția compușilor fenolici din apele de suprafață	139
3.5.4.1. Analiza GC-FID compușilor fenolici din apele de suprafață	139
3.5.4.2. Analiza GC-ECD compușilor fenolici din apele de suprafață	140
3.5.4.3. Analiza GC-qMS a compușilor fenolici din apele de suprafață	140
3.5.4.4. Compararea metodelor GC-FID vs. GC-ECD vs. GC-MS	142
3.6. Producși de dezinfecție	142
3.6.1. Trihalomethanes analysis from water sample matrices	143
3.6.1.1. Reactivi	144
3.6.1.2. Trihalomethanes extraction process improvement	144
3.6.1.2.1. Extracția pe bază de solvenți a trihalometanilor din apă	146
3.6.1.2.2. Extracția HS-statică a trihalometanilor din apă	146
3.6.1.2.3. Extracția HS-SPME a trihalometanilor din apă	147
3.6.1.3. Separarea instrumentală și detecția trihalometanilor din probele de apă	149
3.6.1.3.1. Separarea cromatografică și detecția pe bază de detector cu captura de electroni a trihalometanilor din apele de suprafață	150
3.6.1.3.2. Detecția THM cu spectrometrul de masă cuadrupolar	151
3.6.1.3.3. GC-ECD vs. GC-qMS	151
3.6.1.4. Dezvoltarea de metode alternative de detectare fotometrică și estimare prin modele matematice a cantității de THM formați în apele tratate	152
3.6.1.4.1. Reactivi necesari pentru experimentele de cinetică	153
3.6.1.4.2. Descrierea experimentului de cinetică	153
3.6.1.4.3. Condițiile experimentului de cinetică	155
3.6.1.4.4. Factorii care afectează formarea produșilor de dezinfecție	159
3.6.1.4.5. Predicția potențialului de formare a trihalometanilor în apele tratate cu formulele empirice stabilite pe baza experimentelor cinetice	164
3.7. Sumar	168
3.8. Referințe bibliografice	170
<b>Capitolul 4.</b>	
<b>Prezența compușilor organici volatili în bazinul Someș</b>	179
4.1. Prezența compușilor organici volatili în râul Someș	179
4.1.1. Nivelul de hidrocarburi din râul Someș, județul Cluj	179

4.1.2. Nivelul de n-alcani din râul Someș, județul Cluj	181
4.1.3. Nivelul de solvenți organoclorurați volatili din râul Someș, județul Cluj	182
4.1.4. Nivelul de alcoolilor și a compușilor fenolici din râul Someș, județul Cluj	185
4.2. Prezența compușilor organici volatili în apele tratate din județul Cluj	188
4.2.1. Prezența trihalometanilor în apele tratate	188
4.2.1.1. Trihalometani în stația de tratare Gilău	188
4.2.1.2. Trihalometani în stația de tratare Dej	191
4.2.1.3. Trihalometani în stația de tratare Beclean	192
4.2.1.4. Trihalometani în stația de tratare Vârșolț	192
4.2.1.6. Sumarul concentrațiilor de trihalometani în stațiile de tratare studiate	195
4.2.2. Acizi haloacetici în apele tratate	195
4.3. Distribuția spațială și temporală a compușilor organici volatili în apele de suprafață	198
4.3.1. Comportamentul geografic al compușilor organici volatili - zona rurală vs. zona urbană	198
4.3.2. Deversarea compușilor organici volatili de la fabrica de celuloză și hartie - identificarea sursei punctiforme, Dej - România	204
4.4. Prezența compușilor organici volatili în probele de zăpadă și apă de ploaie	207
4.5. Estimarea comportamentului compușilor organici volatili – experiment de simulare	208
4.5.1. Analiza instrumentală a compușilor organici volatili din sol	208
4.5.2. Experimentul straturilor separate	209
4.5.3. Experimentul straturilor combinate	213
4.6. Sumar	217
4.7. Referințe bibliografice	
<b>Capitolul 5</b>	
<b>Amprenta compușilor organici volatili asupra viețuitoarelor din mediul înconjurător</b>	219
5.1. Efectele compușilor organici volatili asupra biosferei - aspect asupra posibilelor riscuri negative asupra sănătății umane	219
5.1.1. Designul experimentului și logistica de prelevare a probelor	220
5.1.2. Extracția și analiza compușilor organici volatili din probe vegetale	222
5.1.2.1. Analiza compușilor organici volatili din vegetale	222
5.1.2.2. Analiza conținutului de lipide din vegetale	223
5.1.2.3. Analiza carbonului total organic din sol	224
5.1.2.4. Analiza compușilor organici volatili din sol	224
5.1.3. Modelul absorbției (asimilării) de către rădăcină	224
5.1.4. Modelul depiziției spray	229
5.1.5. Acumularea compușilor organici volatili în vegetale și sol, prelevate din grădini particulare și terenuri agricole	230
5.1.6. Conținutul de lipide vs. concentrația compușilor organici volatili bioacumulați	231
5.1.7. Factorul de bioconcentrare	231
5.1.8. Concentrația compușilor organici volatili date reale vs. date simulate	232
5.1.9. Frația de ingerare de către om	232
5.2. Perspective asupra sănătății umane din Cluj, România, în cazul expunerii la compuși organici volatili	233
5.2.1. Utilizarea metodelor neinvazive în cazul biomonitorizării umane	233
5.2.2. Biomonitorizarea compușilor organici volatili din probe biologice	234

---

---

*Contribuții la dezvoltarea de noi metode de extracție și analiză pentru caracterizarea fizico-chimică și ecotoxicologică a compușilor organici volatili (COV) din apele de suprafață*

*(Contributions to development of the novel extraction and analysis methods to physicochemical and ecotoxicological characterization of the volatile organic compounds (voc) in surface waters)*

---

5.2.2.1. Analiza părului uman – o altă modalitate de evaluare a riscului uman în cazul expunerii la compuși organici volatili	234
5.2.2.1.1. Optimizarea metodei de extracție a compușilor organici volatili din păr uman	235
5.2.2.2. Compuși organici volatili – problem asupra sănătății mamei și a nou născutului	236
5.2.2.2.1. Metoda de analiza a compușilor organici volatili din probele de lapte matern	236
5.2.3. Chestionar	237
5.2.4. Cantitatea compușilor organici volatili din probele de lapte matern	237
5.2.5. Părul ca și indicator în vederea aprecierii riscului	238
5.2.6. Limitări în analiza probelor de păr și rezultate relevante	239
5.2.7. Sumar	239
5.2.8. Referințe bibliografice	239
<b>Capitolul 6. Concluzii</b>	242
<b>Apencice I.</b>	247
<b>Apencice II.</b>	251
<b>Appendice III.</b>	253

## Capitolul 1.

### Cunoștințe generale despre analiza compușilor organici volatili din apele de suprafață

În acest capitol sunt cuprinse noțiuni teoretice și este structurată pe trei părți distincte din care:

- Prima parte prezintă o clasificare și o caracterizare a acestor compuși organici volatili pe baza proprietăților fizico-chimice precum – figura 1.1 și 1.2.

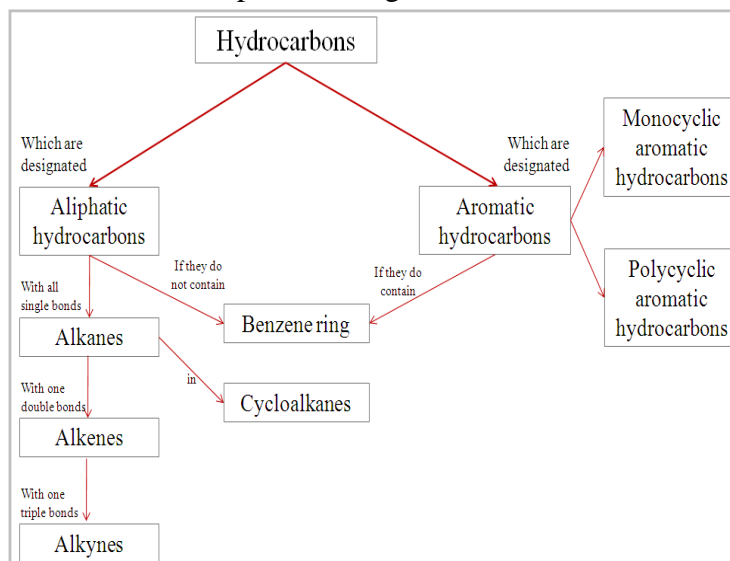


Figure 1.1. Subgrupe de hidrocarburi în funcție de proprietățile lor (<http://hyperphysicsphy-astr.gsu.edu>).

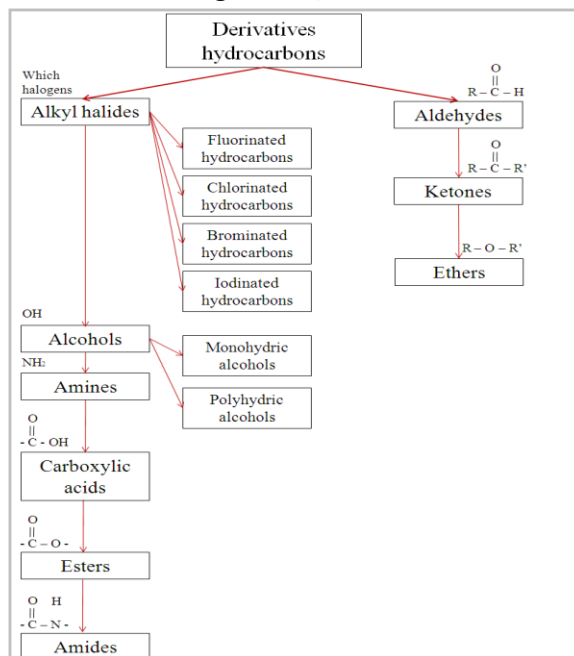
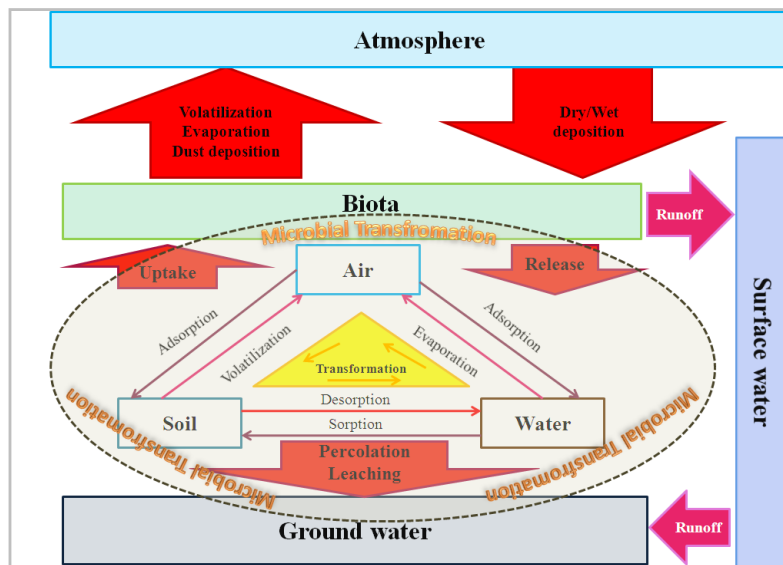


Figure 1.2. Subclasa a compușilor derivați de hidrocarburi (<http://hyperphysicsphy-astr.gsu.edu>).



Sunt descrise amplu și sursele de poluare a mediului cu acești compuși (punctiforme/nepunctiforme).



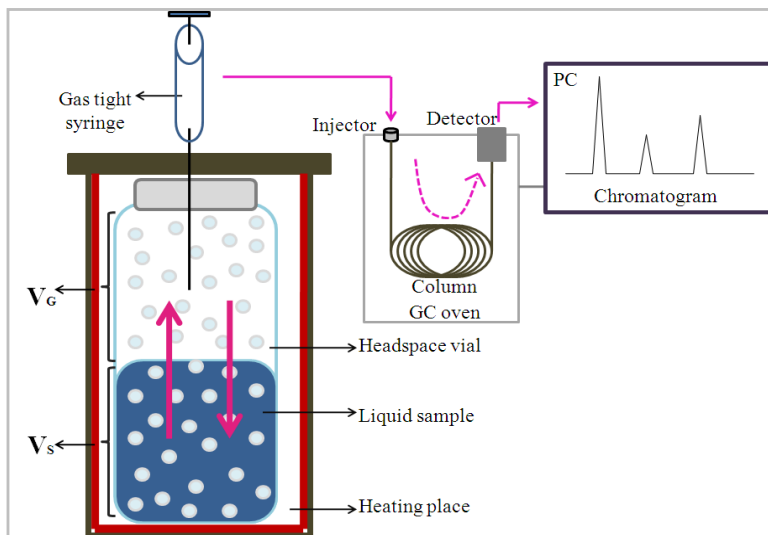
**Figure 1.3.** Comportamentul compușilor organici volatili în diferite medii ale mediului înconjurător (adapted after Y. Cohen, 1986).

Tot această parte cuprinde o detaliată descriere a comportamentului lor în diferitele compartimente ale mediului înconjurător precum și interacțiile și reacțiile care au loc între ele. Astfel sunt evidențiate fenomenele fizice, chimice și biologice majore prin care acești compuși interacționează cu diferite compartimente ale mediului înconjurător precum și principalele transformări pe care le suferă acești compuși în diferite condiții în mediul înconjurător – figura 1.3.

Odată cu trecerea timpului crește tot mai mult necesitatea monitorizării unui număr tot mai mare de poluanți organici la concentrații tot mai mici datorită noilor reglementări care au fost introduse de către agențiile de monitorizare și protecție a mediului înconjurător din diferite state în scopul asigurării unei mai bune protecții al mediului. În ultimele decenii Uniunea Europeană a emis mai multe directive prin care enumera prioritățile în cazul urmăririi și evaluării calității apelor de suprafață precum și a controlului și monitorizării poluanților organici deversati de către platformele industriale. În consecință este necesar să acceptăm faptul că în zilele noastre tot mai multe matrici complexe de mediu trebuie să fie monitorizate.

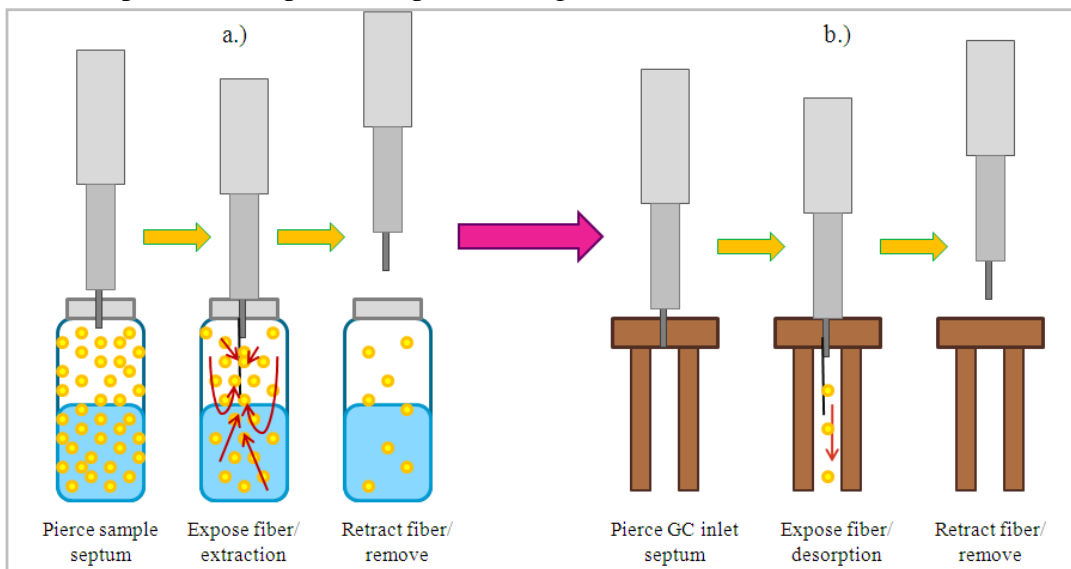
Compuși organici prezenți în apele mediului înconjurător pot fi compuși acumulați în mod natural, pot fi compuși antropogenici sau produși de degradare din evacuări rezultate în urma activităților industriale, urbane sau agricole. De exemplu pesticidele și produșii lor de transformare (de degradare) sunt de regulă localizate în apele subterane și cele de suprafață. Accumularea compușilor organici în apele de suprafață este în cantități de urme ca și  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  (ppb) sau în concentrații chiar mai mici decât aceasta pentru majoritatea contaminanților.

- b. In a doua parte sunt prezentate pe larg din punct de vedere teoretic metodele de extracție și analiza care au fost utilizate în vederea elaborării părții experimentale a acestei teze. Sunt prezentate aspectele teoretice cu privire la extracția lichid-lichid, însumând avantajele și dezavantajele utilizării acestei metode de extracție în cazul analizei compușilor organici volatili din apele de suprafață. Doctoranda prezintă noțiunile teoretice legate de utilizarea extracției de tip “headspace” trăsând clar atât avantajele acestei metode cât și dezavantajele sale în cazul utilizării sale pentru analiza compușilor organici volatili din apele de suprafață – figura 1.4.



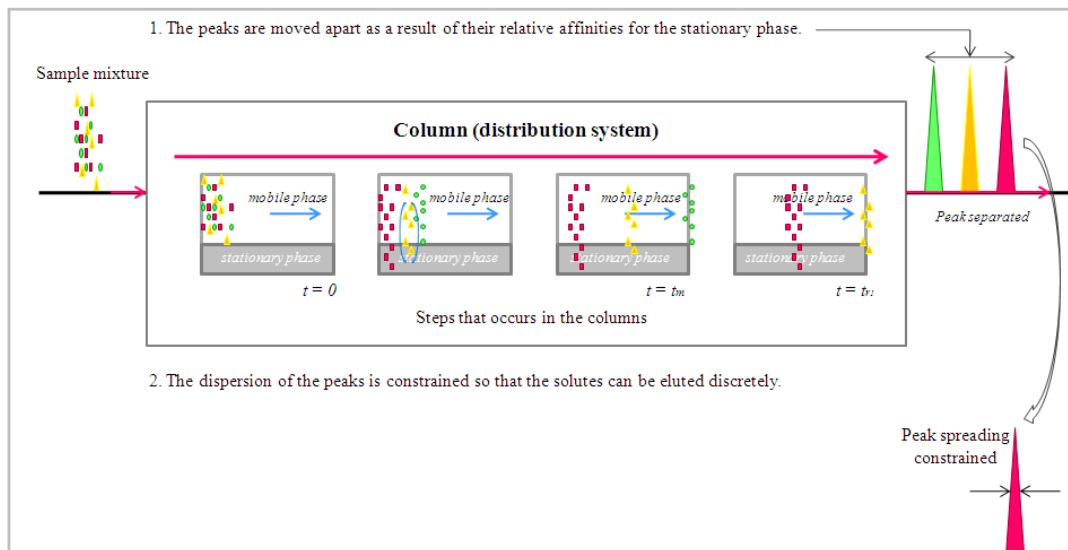
**Figure 1.4.** *Extractia headspace.*

Sunt dezbătute pe larg tehnica microextracției pe fază solidă odată cu beneficiile precum și inconvenientele utilizării acestei metode când ținta analizei sunt substanțele volatile prezente în apele de suprafață – figura 1.5.



**Figure 1.5.** *Extractia SPME.*

În urma tratării pe larg din punct de vedere teoretic al acestor metode de extractivitate sunt prezentate succint și principiul cromatografiei de gaze din prisma utilizării sale ca metodă instrumentală în detectarea compușilor organici volatili din probele de apă – figura 1.6.



**Figure 1.6.** *Principalele fenomene care au loc într-o coloană cromatografică (adapted after Gorecki, 2005).*

Tot odată sunt prezentate sub aspect teoretic procesul de analiză al compușilor organici volatili prin cromatografie de gaze cuplată la un spectrometru de masă cuadrupolar.

Poluanții pot avea polarități și proprietăți chimice diferite. În Uniunea Europeană ordonanțele cu privire la apa potabilă au setat ca și concentrație maximă admisă  $0.1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  pentru fiecare pesticid în parte astfel limita de detecție trebuie să fie mai mică decât această valoare de  $0.1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  în cazul monitorizării apei potabile. O astfel de limită de detecție mică este de asemenea necesară pentru a putea studia comportamentul și transportul compușilor organici în mod direct în apele mediului înconjurător. Evaluarea unei game largi de poluanți la astfel de limite mici de detecție necesită performanțe înalte în cazul instrumentelor analitice precum și o tehnică de preparare și prelucrare a probei cât mai exactă și corectă.

Determinarea compușilor organici este în general efectuată prin cromatografie de gaze sau cromatografie lichidă, alegerea lor fiind făcută în funcție de polaritatea, gradul de volatilizare și riscul de descompunere la temperaturi mari ai poluanților urmăriti. În general probele de apă nu pot fi analizate fără anumite etape preliminare de preparare a probei deoarece poluanții prezenti sunt prea diluați și prea complexi. Preconcentrarea probei la volume relative de mari este necesară pentru a castiga la limita de detecție al aparatului și al procedurii de analiză, dar extractul este adesea mult prea complex pentru a putea obține o separare eficientă de către coloana cromatografică la limite mici de detecție. În consecință prepararea și pretratarea probei este o etapă esențială al întregii

procedură cromatografică. Obiectivul său este de a furniza (oferi) o fracțiune de probă îmbogățită cu toți compușii de interes și de asemenea ca acea matrice să fie cât mai lipsită pe cât posibil de alți componente fără interes din matricea probei propriu-zise.

Această pretratare poate fi realizată în una sau mai multe etape diferite ca și:

1. Extracția poluanților prioritari de interes din proba de apă,
2. Concentrarea acestor poluanți,
3. Îndepărtarea din matricea de probă a altor componente care au fost de asemenea extrase și concentrate odată cu poluanții de interes, componente care pot interfera în analiza cromatografică (ex. Clean-up - curățarea).

Înainte de implementarea oricărui tip de strategie este important să se ia în considerare independența puternică a diferitelor etape a întregii proceduri analitice ca de exemplu prelevarea probei, metoda de extracție și analiza propriu-zisă a poluantului. Nu există o strategie unică pentru prepararea și pretratarea compușilor organici din probele de apă. Ea depinde în special de natura poluantului care se dorește să fie determinat (de exemplu: gradul de volatilitate a poluanților, polaritatea lor, greutatea moleculară, etc), de natura matricei de probă și de nivelul de concentrație necesar. Îndepărtarea interferențelor este o etapă critică care depinde în mod puternic de concentrația poluantului de interes și de natura matricei probei de apă. Cu alte cuvinte strategia de determinare a pesticidelor din apă potabilă în concentrații sub domeniului de  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  diferă față de strategia utilizată pentru analiza apelor foarte poluate. Ea de asemenea va fi ghidată de către metoda de separare și nu în ultimul rând de către metoda de detecție. Dacă se poate îndeplini o detecție foarte selectivă atunci prepararea probei poate fi simplificată și în timp ce un mod de detecție simplă poate fi utilizat dacă este aplicat un mod selectiv de detecție. Acest mod de abordare de "system total" este principalul important pentru selectarea strategiei optime de preparare a probei.

Prepararea probei este încă cea mai slabă verigă și ea mai lungă ca și durata de timp din întreaga procedură analitică și tot odată este și sursa primară de erori și discrepant între laboratoare. VOC sunt analizate prin metoda GC și prepararea probelor în acest caz este realizată utilizând diferite tehnici specifice care sunt relativ ușoare. În contrast prepararea probelor în cazul determinării compușilor organici nevolatili este mult mai dificilă în special datorită prezentei a altor numeroși compuși nevolatili în matricea probei. Pe de altă parte prepararea foarte selectivă a probelor necesită câte odată metode sofisticate în special în cazul în care limita de detecție de câteva  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$  este necesară în cazul unei matrice complexe de probă unde interferențele sunt într-un număr mai mare/grad mai mare. Scopul în determinarea compușilor organici din probele de apă poate fi obținerea unui spectru larg de analize cu determinarea și identificarea unui număr cât mai mare de compuși cunoscuți și necunoscuți în același timp/din aceeași analiză sau determinarea unui sau a mai multor compuși țintă. Primul mod de interpretare/ primul tip de analiză necesită o preconcentrare neselectivă a probei și este de încredere/necomplăcută dar extractul este complex adesea și va fi necesară să fie

fractionate înainte de analiză. În al doilea caz realizarea unei preconcentratii selective al compusilor tinta este mult mai provocatoare și adesea mai rapidă. Îmbogățirea poluanților/concentrarea poate fi realizată prin tehnicile de extractivă lichid-lichid sau lichid-solid. Extractia lichid-lichid a rămas tehnica preferată de a lungul anilor dar în zilele noastre extractia pe fază solidă este în totalitate acceptată ca și o metodă alternativă de preparare a probei în schimbul extractiei lichid-lichid în multe metode standardizate emise de către agențiile de monitorizare a poluanților atât din Europa cât și din SUA.

Un prim motiv este acela că SPE a devenit acum o tehnică utilă și demnă de încredere/sigură pentru prepararea probei cu o posibilitate crescută de alegere într-un număr mare de sorbenți solizi disponibili. Un al doilea motiv a fost scăderea utilizării solventilor organici în laborator. Un alt motiv pentru implementarea tehnicii SPE a fost necesitatea de a determina produși de degradare polari care sunt extrem de solubili în apă și în consecință mai puțin susceptibili față de extractia lichidă.

Metodele de preconcentrare a poluanților sunt utilizate adesea off-line. Etapele de preconcentrare sunt clar separate față de separarea cromatografică. Extractia pe fază solidă poate fi de asemenea cuplată cu on-line cu separarea cromatografică.

Cu toate acestea cromatografia lichidă are avantajul popularității datorită caracterului convenabil în determinarea compusilor polari, nepolari sau termodegradabile fără a fi necesară nici o altă etapă de derivatizare, și de asemenea datorită potențialului său automatizat. Multe analize de reziduuri multiple ale pesticidelor sau a altor poluanți au fost raportate în literatură de specialitate. Echipamentele automatizate cuplate on-line cu prepararea probei prin extractivă pe fază solidă și separarea prin cromatografie lichidă au fost introduse de către multe companii. Este cu siguranță o tehnică rapidă și modernă pentru monitorizarea poluanților organici din apă din moment ce este o metodă complet automată și nu are loc nici o manipulare între percolarea și analiza probei.

Din punct de vedere analitic compuși volatili organici (COV) pot fi definiți ca și compuși organici ai căror presiune de evaporare este mai mare sau egală cu 0.1 mmHg la 20 °C. Din motive legislative COV sunt definiți de către Agenția Națională de Protecție al Mediului din Statele Unite ale Americii (US.EPA) ca "*Orice compus pe baza de carbon excluzând CO, CO<sub>2</sub>, acidul carbonic, carbonații sau carburile metalice, carbonatul de amoniu care participă la reacțiile fotochimice din atmosferă*". Mulți dintre compușii organici volatili sunt considerați ca și poluanți ai mediului înconjurător. Ei nu dețin numai proprietăți toxice ci sunt și importanți precursori ai ozonului în formarea smogului.

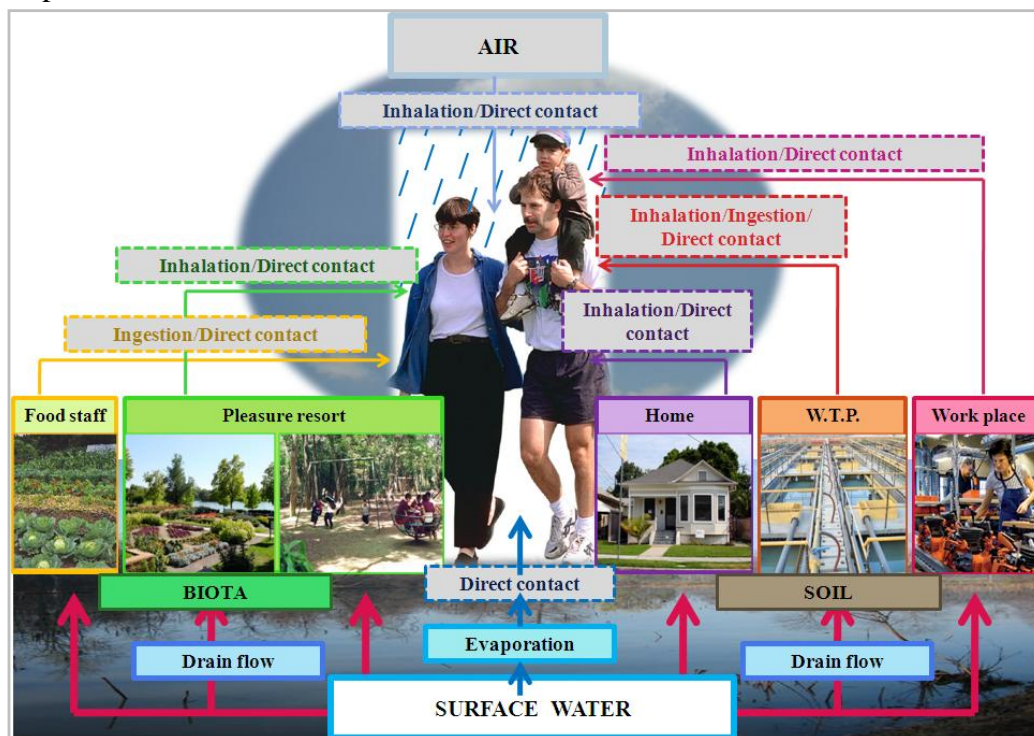
O caracteristică importantă al analizei compusilor organici volatili este că în majoritatea cazurilor pentru prima etapă sunt transformați în fază gazoasă-de vapori și pe urmă supuși analizei instrumentale. Cromatografia de gaze este metoda instrumentală aleasă pentru separarea și analiza compușilor organici volatili. Cromatografia de gaze este o metodă extrem de performantă și de încredere pentru determinarea acestei categorii

de compuși. În mod obișnuit analiza compușilor pur volatili nu este dificilă și poate fi realizată prin injectarea directă a probei în cromatograful de gaze.

Provocarea analizei compușilor organici volatili este aceea în care compușii de interes sunt dizolvați sau absorbiți într-o matrice complexă ca de exemplu sol, produse alimentare, produse cosmetice, polimeri sau produse farmaceutice. Provocarea constă în extracția analitilor din aceste matrici, stabilirea reproductibilității metodei de extracție utilizată, obținerea unei acurateti în determinarea masei și concentrației analitilor în cauză.

Sunt enumerate moduri de abordare al acestor extracții, aici fiind incluse extracția statică headspace (SHS), extracția dinamică headspace (purge and trap), microextracția pe fază solidă (SPME), extracția prin membrană și extracția lichid-lichid.

- c. În ultima parte al capitolului introductiv sunt prezentate succint efectele negative (oncogene, teratogene și mutagene) asupra sănătății umane a diferitelor subclase de compuși aparținând grupului major de compuși organici volatili. Astfel sunt trasate pe scurt și principalele căi de expunere a umanității la compuși organici volatili – figura 1.7. Tot în această ultimă parte a capitolului introductiv, sunt prezentate legislația în vigoare pe plan mondial, European și al României cu privire la prezenta acestor compuși în apele de suprafață.

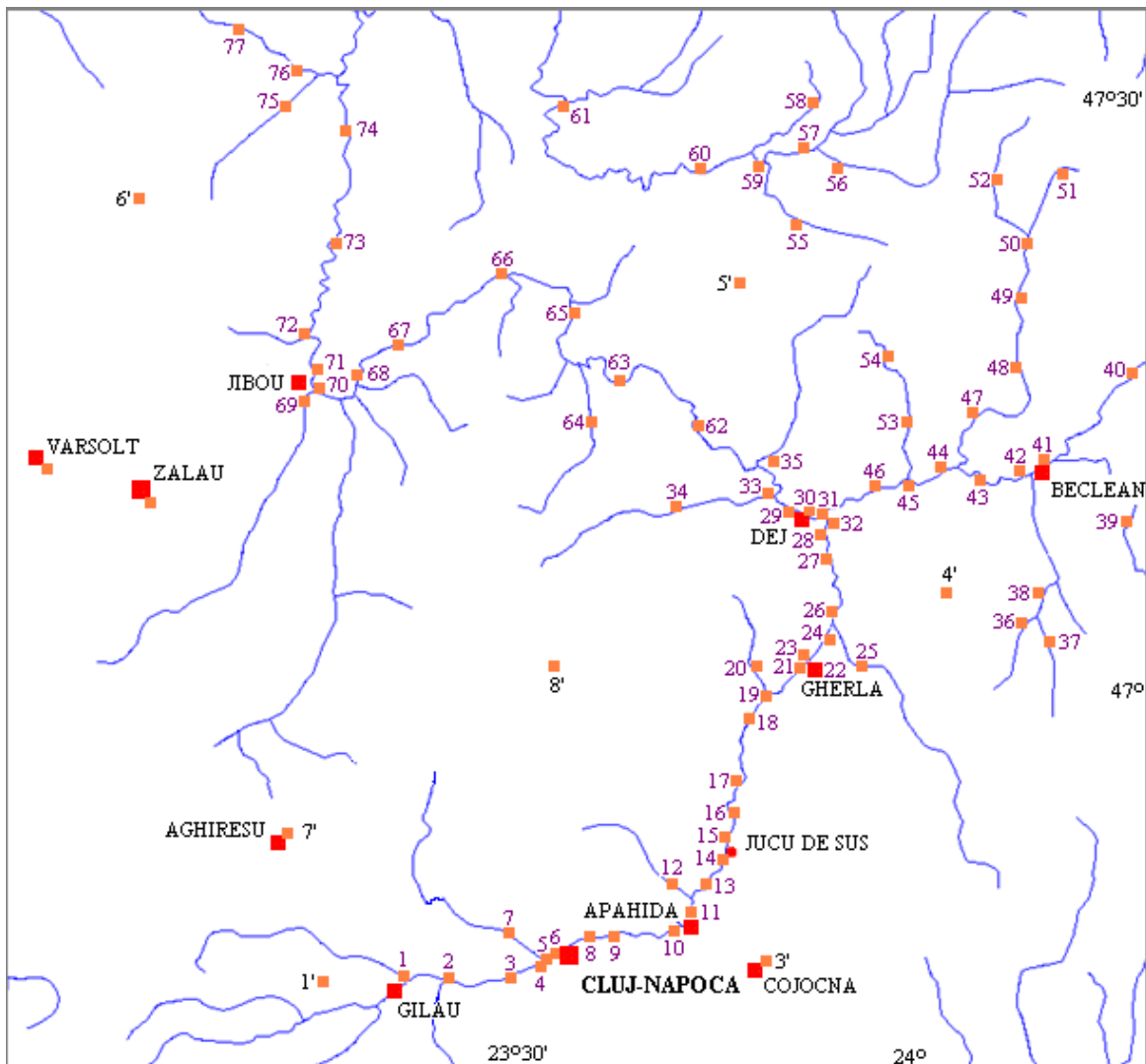


**Figure 1.7.** Traseele principale de expunere la compuși organici volatili în cazul oamenilor.

## Capitolul 2.

### Programul de prelevare a apelor de suprafață în vederea evaluării prezenței compușilor organici

În al doilea capitol este prezentată o descriere a locului geografic unde s-a demarat esantionare probelor de apă de suprafață precum și etapele prin care au derulat aceste activități – figura 2.1.



**Figure 2.1.** *Punctele de prelevare a probelor de apă de suprafață din râul Someș.*

Astfel sunt prezentate pe larg fiecare punct desemnat spre esantionare cu motivarea alegerii lor. Sunt prezentate de asemenea și stațiile de tratare propuse spre studiere în vederea determinării prezenței compușilor organici volatili în apele de suprafață. Sunt descrise exact fiecarei punct de prelevare al probei de apă potabilă atât în ceea ce privește prelevarea sa din stația de tratare cât și în cazul prelevării probelor din rețelele de distribuție.

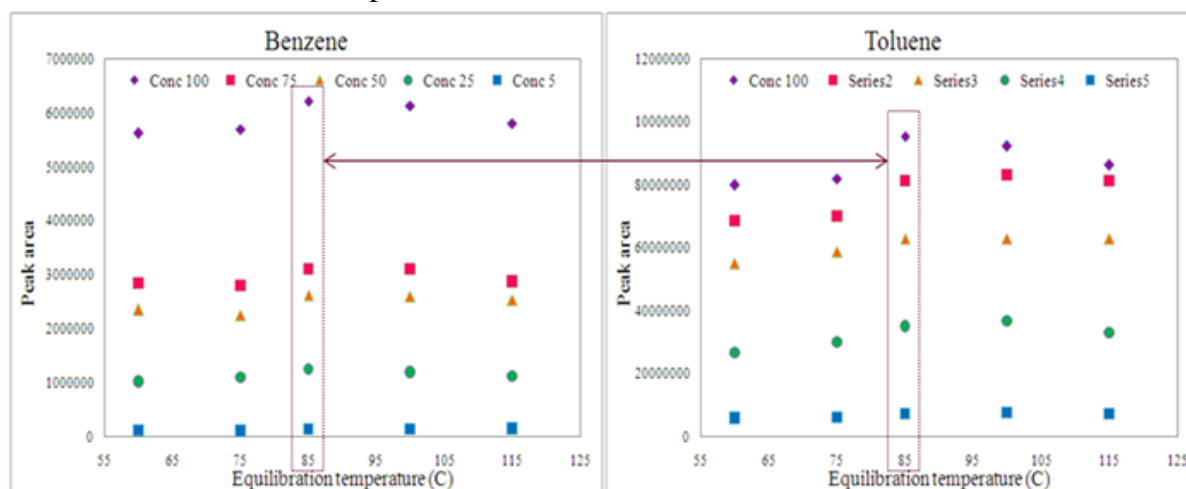
Sunt descrise procesele de tratare a apei potabile abordate de către fiecare stație în parte precum și o prezentare schematică a lor incluzând în fiecare caz sursele de apă brută utilizate de

catre stații în vederea potabilizării sale. Sunt prezentate de asemenea îmbunătățirile propuse legate de modalitatea de sterilizare a recipientelor în care se prelevează probele de apă indiferent dacă este vorba de proba de apă potabilă sau proba de apă de suprafață împreună cu modalitățile de stocare al acestor probe (în vederea determinării conținutului de compuși organici volatili în ele) propuse de către diferite proceduri standard ca și cele furnizate de către agenția de protecție al mediului din Statele Unite ale Americii împreună cu comparațiile cu metoda propusă de legislația națională. Sunt discutate de asemenea și beneficiile precum și dezavantajele utilizării a diferitelor agenți chimici de stocare al probelor de apă.

### Capitolul 3.

#### Extracția și analiza instrumentală a compușilor organici volatili din apele de suprafață

În acest capitol sunt descrise pas cu pas metodele de extracție și analiză instrumentală a fiecărei subclase de compuși organici volatili utilizate pe parcursul studiului cu îmbunătățirile aduse în cazul fiecărei subclase de compuși organici volatili atât cu privire la modalitatea de extracție cât și legată de modalitatea de analiză instrumentală – figura 3.1. și 3.2. Sunt prezentate de asemenea o detaliată evaluare a metodelor propuse prin compararea statistică a metodelor de analiză în cazul fiecărui compus analizat.



**Figure 3.1.** Optimizarea temperaturii de echilibrare în cazul extracției headspace a compușilor BTEX.

Sunt prezentate detaliat etapele parcurse de doctoranda în vederea aducerii a noi îmbunătățiri în cazul acestor metode de extracție cât și în cazul metodelor de analiză instrumentală a fiecărei subclase de compuși organici volatili prezente în apele de suprafață. Comparații legate de avantajele și dezavantajele fiecărei metode de extracție și analiză în cazul compușilor organici volatili sunt trasate clar pe parcursul acestui capitol.

Tot în acest capitol este propusă o metodă matematică de estimare cantitativă a compușilor organici volatili formate în rețelele de distribuție a apei potabile în urma aplicării agenților chimici de tratare a apei. Această metodă poate fi de un real ajutor în cazul stațiilor de



tratare al apei potabile in vederea estimari cantitative a produsilor de dezinfecție formati fara a fi necesara un echipament foarte costisitor precum un cromatograf de gaze (echipament care inca lipseste din multe statii de tratare din Romania chiar si in zilele noastre).

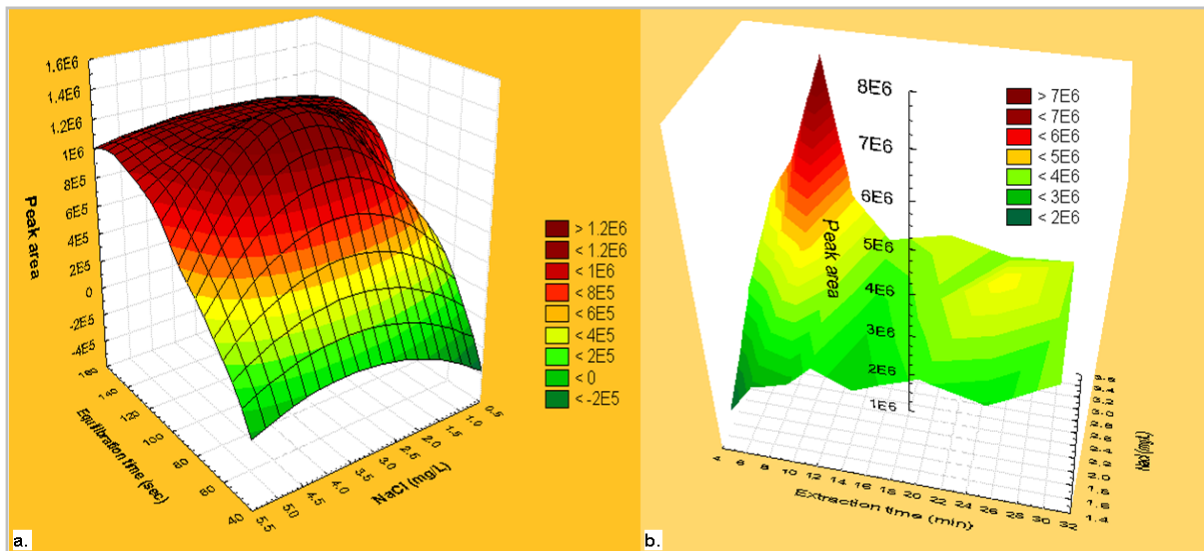


Figure 3.2. Optimizarea procedurii HS-SPME oon cazul compusilor organiclrorurati volatili.

#### Capitolul 4.

#### Prezența compușilor organici volatili în bazinul Someș

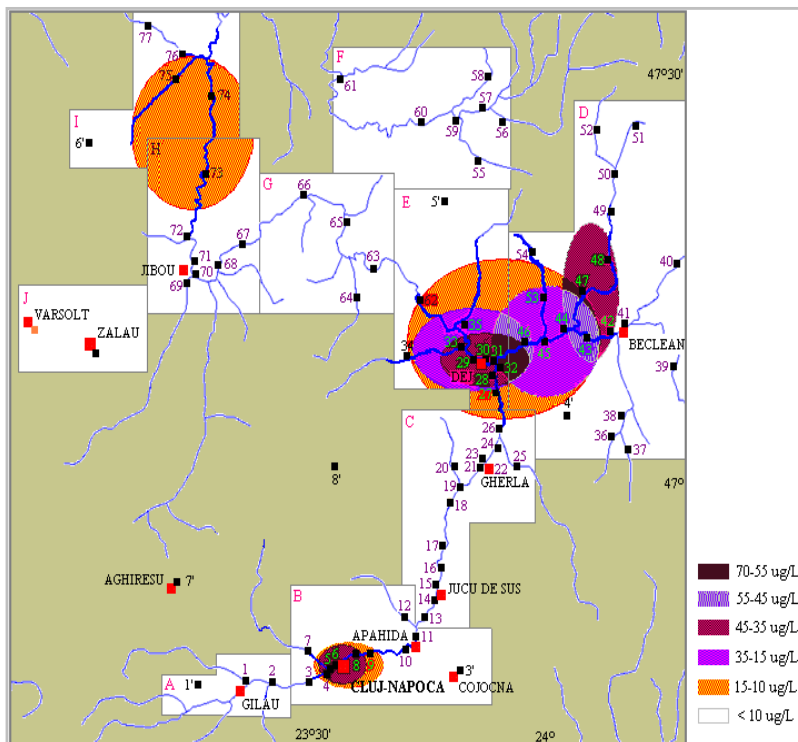
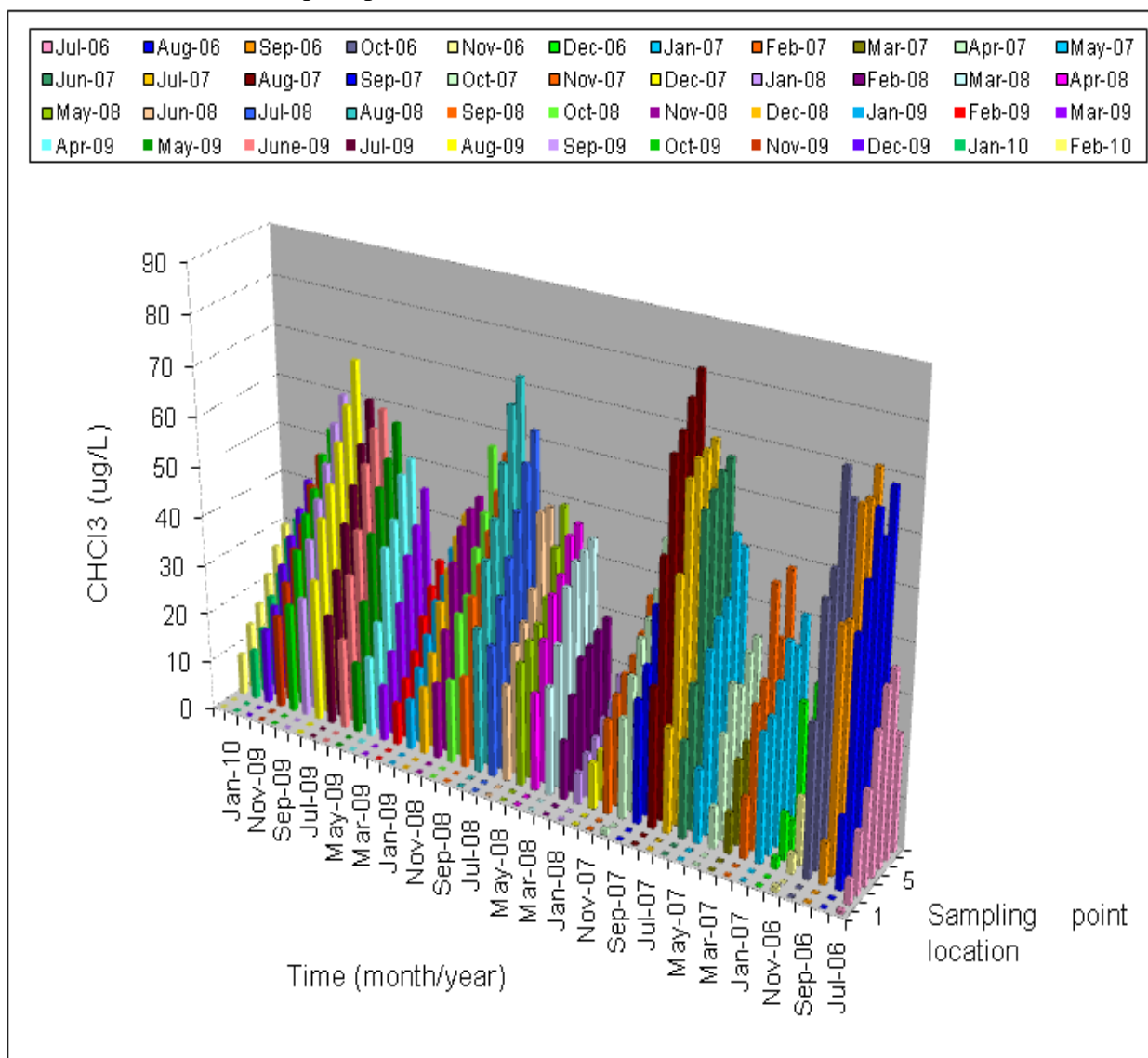


Figure 4.1. Summary of the main increased values of total volatile organic compounds from all sampling locations.

În capitolul 4 sunt prezentate valoric compușii organici volatili detectati in apele de suprafata prelevate si analizate – figura 4.1. Sunt tratate fiecare subclasa de compusi organici volatili studiatii evidentiind clar concentratiile in care au fost determinate precum si trasarea exacta a spatiului geographic unde au fost detectate acesti compusi. Aceste valori sunt interpretate pe baza a mai multor parametri fizico-chimice atat al mediului ambiental cat si al compusului chimic in sine, astfel incat sa evidentieze un comportament al lor in timp si spatiu.

Sunt prezentate pe amply concentratiile compusilor organici volatili determinate in apele prelevate de la cele cinci statii de tratare si sistemele lor de distributie – figura 4.2. Acesti compusi sunt evidentiati clar din punct de vedere cantitativ in cazul fiecarei statii de tratare si sistemele de distributie. Sunt evidentiati si principalele caracteristici ale comportamentului acestor substante in timp si spatiu.



**Figure 4.2.** valoarea clorofomului ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) In statia de tratate Gilau si reseaua de distributie Cluj.

Tot in acest capitol sunt prezentate o serie de experimente de simulare legate de comportamentul compusilor organici volatili cei mai adesea detectati in diferite medii – mai multe tipuri de sol si apa. Sunt oferite descrierea montajului experimental realizat in laborator in vederea evidentierii comportamentului acestor compusii in mediul inconjurator precum si principalele etape pe care le parcurge in momentul desfasurarii experimentelor.

## Capitolul 5.

### Amprenta cpmpușilor organici volatili asupra viețuitoarelor din mediul înconjurător

Sunt prezentate impactul acestor compusii asupra mediului vegetal si animal precum si asupra oamenilor. In prima parte al acestui capitol sunt detaliate rezultatele obtinute cu privire la acumularea unor poluanti organici volatili in mai multe soiuri de vegetale consummate de catre localnici – tabelul 5.1. Sunt prezentate de asemenea si experimentele legate de bioacumularea poluantilor volatili cei mai adesea detectati in diferite vegetale care constituie hrana primara oamenilor native zonei studiate – figura 5.1.

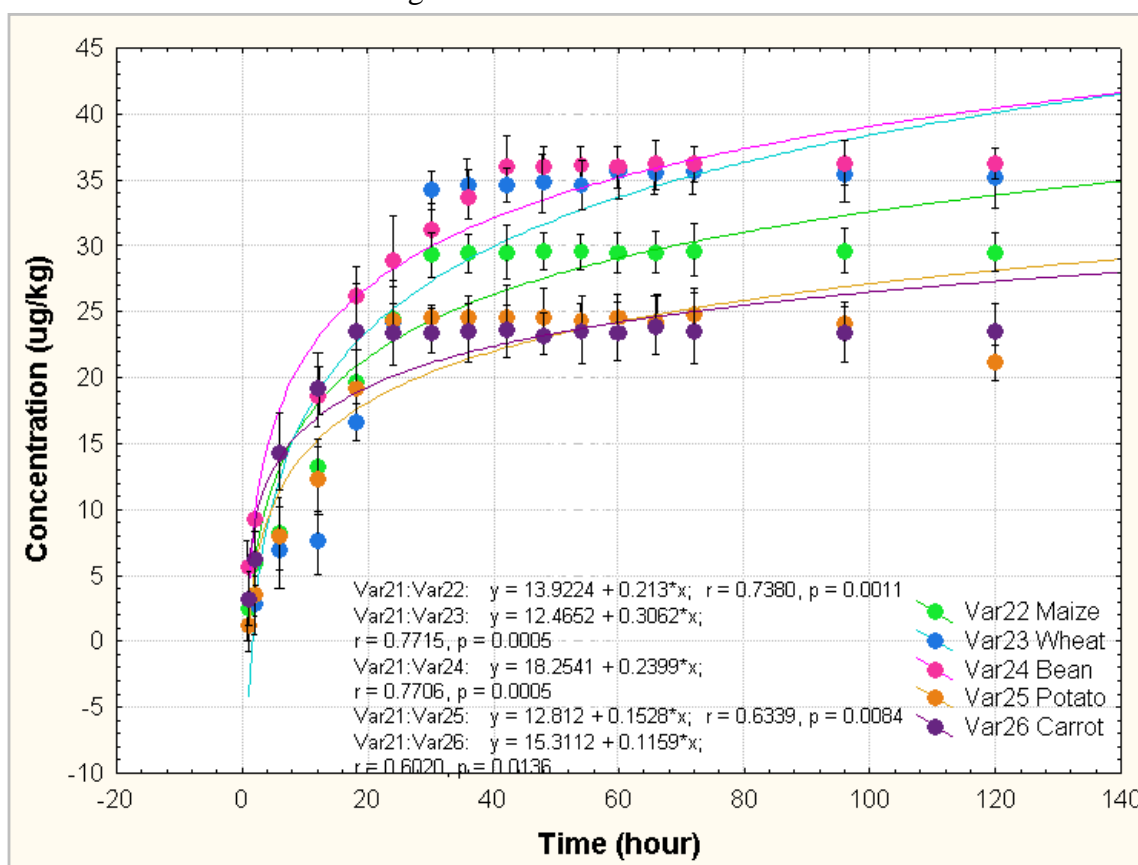


Figure 5.2. rata de acumulare a tricloretilenei in diferite vegetale si cereal cultivate intr-un sol contaminat cu  $50 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  tricloretilena.

**Table. 5.4.** *Compușii organici volatili absorbiti prin radacina dintr-un sol expus la 100  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ .*

Plant species	Trichloroethylene	Tetrachloroethylene	Carbon tetrachloride
Carrot			
Root	35.81	24.61	13.74
Stem	15.24	17.14	9.24
Leaf	13.24	16.88	10.17
Edible part	35.81	24.61	13.74
Potato			
Root	36.24	28.91	24.92
Stem	20.81	18.54	15.64
Leaf	16.28	16.28	14.03
Edible part	36.24	28.91	24.92
Bean			
Root	41.12	38.12	25.14
Stem	16.23	13.21	10.27
Leaf	13.05	10.25	13.28
Edible part	6.74	5.27	6.08
Maize			
Root	30.25	26.94	18.64
Stem	15.29	19.24	12.65
Leaf	10.84	13.21	13.28
Edible part	9.25	7.55	14.62
Wheat			
Root	35.14	33.82	26.28
Stem	23.14	26.54	18.24
Leaf	22.62	20.95	16.24
Edible part	14.69	17.22	14.56

Pe baza unor estimari statistice s-a determinat cantitatea acestor compusi care este preluata de catre organismul uman odata cu ingerarea legumelor cultivate in zonele poluate cu compusi organici volatili – figura 5.2.

In a doua parte sunt stabilite cantitativ si calitativ prezenta compusilor organici volatili acumulati in organismul oamenilor – figura 5.3. Pentru estimarea cantitativa si calitativa a prezentei poluantilor organici volatili din probele biologice, doctoranda propune efectuarea analizelor din probe prelevate in mod nein vaziv – astfel determinarile fiind facute pe lapte matern si par in cazul oamenilor. Aceste rezultate, ulterior sunt corelate cu rezultatele prelevate din probele de apa de suprafata si alte preobe de mediu precum si cu rezultatele obtinute in urma analizelor probelor de vegetale prelevate din zonele geografice corespunzatoare.

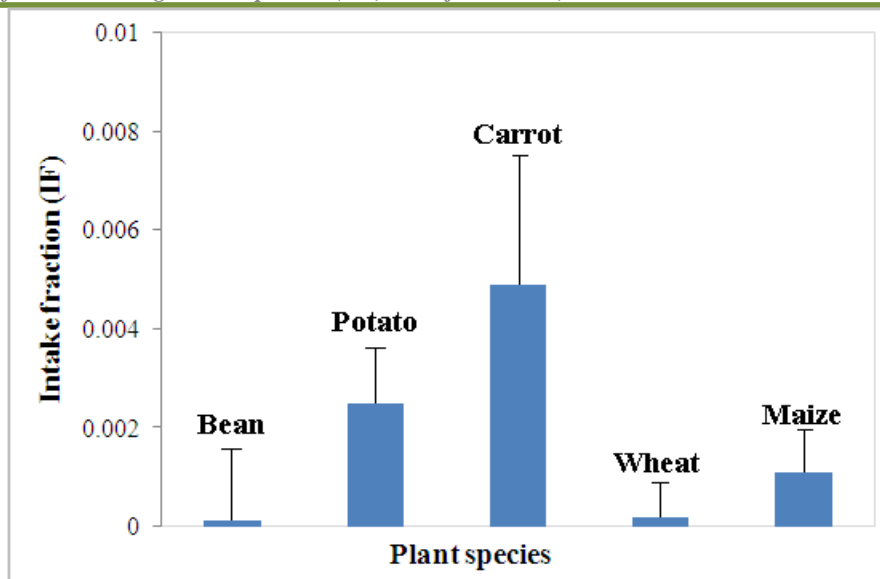


Figure 5.6. Fractia de compusi organici ingerata de catre individ din diferite vegetale.

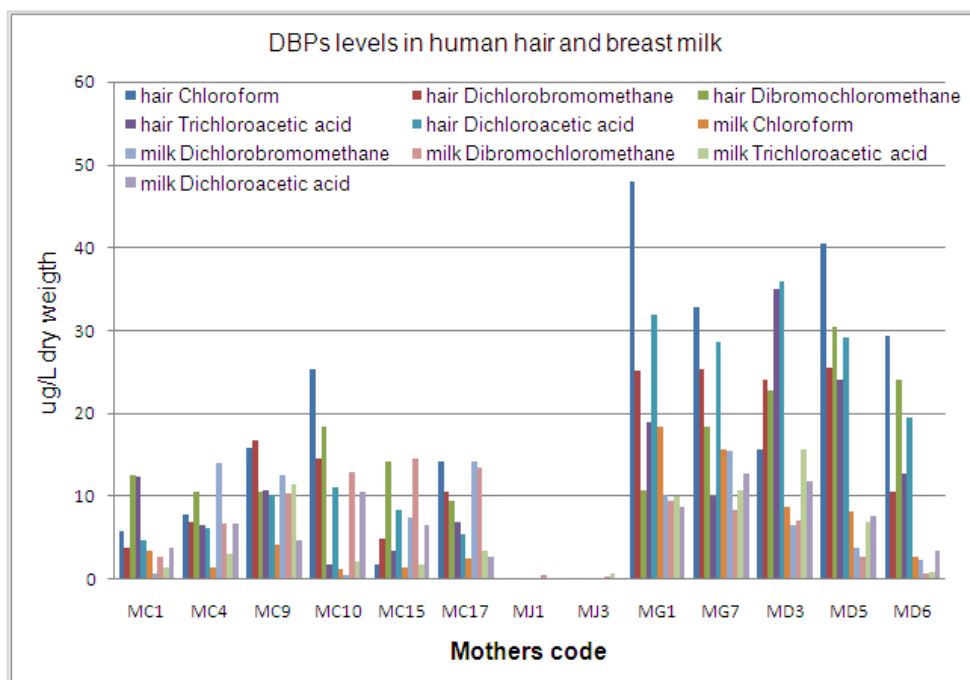


Figure 5.8. Produsi de dezinfectie acumulati in lapte matern si par uman.

## Capitolul 5.

### Concluzii

Partea finală a tezei sunt prezentate concluziile formulate pe baza tuturor rezultatelor obținute atât legat de îmbunătățirile metodelor de extracție și analiză al acestor compuși din probele de apă de suprafață, trasarea comportamentului acestor compuși în diferitele probe de

mediu precum și impactul acestor compuși asupra organismelor vii (plante, animale, oameni) evidentiate în urma analizelor probelor reale cât și a simulărilor realizate în laborator.

### Refeințe bibliografice (selectie)

- ALLEY, E.P.E. Robert., *Water quality control handbook*. 2<sup>nd</sup> edition, Pag. 33-40, McGraw Hill Professional, US, **2006**.
- ALLOWAY, B.J., AYRES, D.C. *Chemical principles of environmental pollution*. 2<sup>nd</sup> edition. Pag. 37-38, and Pag. 34-65, Blackie Academic and Professional, UK, **1997**.
- BHANDARI, Alok., SURAMPALLI, Y. Pao., ADAMS, D. Craig., CHAMPAGNE, Pascale., ONG, S. Kee., TYAGI, R.D., ZHANG, T. Cheng., *Contaminants of emerging environmental concern*. Pag. 1-6, American Society of Civil Engineers, Reston, Virginia, US, **2009**.
- BURNS, A. Lawrence., *Fate of chemicals in aquatic systems – process models and computer codes*. Pag. 25-40, Vol. 225 from series Fate of chemicals in the environment, ACC Symposium Series, American Chemical Society, **1983**.
- CAZES, Jack., SCOTT, P.W. Raymond., *Chromatography theory*. Pag. 3-19, Marcel Dekker Inc, **2002**.
- CAZES, Jack., and EWING, W. Galen., *Ewing's analytical instrumentation handbook*. 3<sup>rd</sup> edition. Page 736, Marcel Dekker Inc., **2005**.
- CAZES, Jack., *Encyclopedia of chromatography*. 3<sup>rd</sup> edition, Vol 1, Page 1138, CRC Press, **2009**.
- CHIN, A. David., *Water quality engineering in natural systems*. Pag. 6-9, 91-124, John Wiley & Sons, **2006**.
- COHEN, Yoram., *Organic pollutants transport*. Environmental science and technology, Vol. 20, Pag. 538, **1986**.
- CUNNINGHAM, P. William., CUNNINGHAM, A. Mary., *Environmental science: a global concern*. 11<sup>th</sup> edition, Pag. 387-407, McGraw Hill, **2009**.
- DINAN, Terry., *The safe drinking water act: a case study of an unfunded federal mandate*. Pag. 1-32, Congress of the U.S. Congressional budget office, **1995**.
- DUNCAN, Mara., *Domestic wastewater treatment in developing countries*. Pag. 1-8, 74-78, Eartscan Publications Ltd, **2004**.
- GROSS, H. Jurgen., *Mass spectrometry: a text book*. Pag. 111-223, Springer Inc, **2004**.
- GORECKI, T., *Chromatography*, in Chromatographic analysis of the environment. 3<sup>rd</sup> edition, edited by NOLLET, M.L. Leo, in Chromatographic science series, CRC Press, Pag. 93 and 134, **2005**.
- HOFFMANN, de Edmonde., STROOBANT, Vincent., *Mass spectrometry: principles and applications*. 3<sup>th</sup> edition, Pag. 85-175, John Wiley & Sons, Inc., **2007**.
- HONOUR, W. John., *Gas chromatography-mass spectrometry*. In Hormone assays in biological fluids, Wheeler, J. Michael., Hutchinson, J.S. Morley., Pag. 53-75, Human Press Inc., **2006**.
- HOWARD, H. Philip, BOETHLING, S. Robert, JARVIS, F. William, MEYLAN, M. William, MICKALENKO, M. Edward., *Handbook of environmental degradation rates*. Pag. 105-238, Levis Publisher, **1991**.
- KOLB, Bruno., ETTRE, S. Leslie., *Static headspace-gas chromatography: theory and practice*. 2<sup>nd</sup> edition, Pag. 96-99, John Wiley and Sons, **2006**.
- KOVACS, H. Melinda., RISTOIU, D., *Optimization of methods for the determination of disinfection byproducts in drinking water*. Studia chimia, Vol. 4 (1), Pag. 143-149, **2009 – (a)**.
- KOVACS, H. Melinda., RISTOIU, D., VANCEA, Sidonia., SILAGHI-DUMITRESCU, Luminita., *Volatile organic disinfection byproducts determination in distribution system from Cluj-Napoca*. Studia chimia, Vol. 3, Pag. 107-117, **2009- (b)**.

- **KOVACS, H. Melinda.**, RISTOIU, D., VANCEA, Sidonia., SILAGHI-DUMITRESCU, Luminita., (c) *Kinetic model for chlorine decay and disinfection byproducts formation using ABTS method and DPD method*. Studia chemia, Vol. 4 (1), Pag. 135-143, **2009-(c)**.
- **KOVACS, H. Melinda.**, RISTOIU, Dumitru., *Uptake of persistent organic pollutants by vegetables grown in contaminated soil in Cluj district, Romania*. Epidemiology, Vol 20 (6), Pag. 66, **2009-(d)**.
- **KOVACS, H. Melinda.**, BRISAN, Nicoleta., ZAHARIA, Gabriela, RISTOIU, Dumitru., *Accumulation of DBPs in human milk*. Epidemiology, Vol. 20 (6), Pag. 65, **2009-(e)**.
- LOGAN, D. John., *Transport modeling in hydrogeochemical systems*. Pag. -62, Springer-Verlag New York, Inc., 1 **2001**.
- MACKAY, Donald., *Multimedia environmental models: the fugacity approach*. 2<sup>nd</sup> edition, Pag. 69-117, CRC Press, **2001**.
- MATAMAROS, M. Victor., MUJERIEGO, Rafael., BAYONA-TERMENS, M. Josep., *Trihalomethanes occurrence in chlorinated reclaimed water at full-scale wastewater treatment plants in NE Spain*. Water research, Vol. 41 (15), Pag. 3337-3344, **2007**.
- PAWLISZYN, Janusz., *Sampling and sample preparation for field and laboratory: fundamentals and new directions in sample preparations*. Pag. 725-728, Elsevier Science B.V., **2002**.
- PAWLISZYN, Janusz., *Solid phase microextraction: theory and practice*. Pag. 11-97, Wiley-VCH Inc., **1997**.
- PAWLISZYN, Janusz., *Applications of solid phase microextraction*. Pag. 3-41, The royal society of chemistry, **1999**.
- RISTOIU, Dumitru., von GUNTEN, Urs., MOCAN, Aurel., CHIRA, Romeo., SIEGFRIED, Barbara., **KOVACS, H. Melinda.**, VANCEA, Sidonia., *Trihalomethanes formation during water disinfection in four water supplies in the Somes river basin in Romania*. Environmental science and pollutants research, Vol. 16, Pag. 55-65, **2009**.
- RISTOIU, Dumitru., von GUNTEN, Urs., **KOVACS, H. Melinda.**, CHIRA, Romeo., *Factors affecting THM formation in the distribution system of Cluj, Romania*. GeoEcoMarina - Proceedings of the Swiss – Romanian Research Programme on Environmental Science & Technology (ESTROM), Vol. 14, Pag. 73-79, **2008**.
- RISTOIU, Dumitru., **KOVACS, H. Melinda.**, RISTOIU, Tania., *Nanodetection of the disinfection byproducts on GC-MS technique*. Proceedings of SPIE, the International Society for Optical Engineering, ISSN 0277-786X, Advanced topics in optoelectronics, microelectronics and nanotechnologies, Vol 4 (1), Pag. 118, **2009**.
- RYDBERG, Jan., COX, Michael., MUSIKAS, Claude., CHOPPIN, R. Gregory., DEKKER, Marcel., *Solvent extraction principles and practices*. 2<sup>nd</sup> edition, Pag. 109-253, Taylor and Francis, **2004**.
- SALVATO, A. Joseph., NEMEROW, L. Nelson., AGARDY, J. Franklin., *Environmental engineering*. 5<sup>th</sup> edition, Pag. 711-712, Wiley and Sons, **2003**.
- VANCEA, Sidonia., **KOVACS, H. Melinda.**, RISTOIU, Dumitru., SILAGHI-DUMITRESCU, Luminita., *Chlorinated solvents detection in soil and river water in the area along the paper factory from Dej town, Romania*. Studia chemia, Vol. 4 (1), Pag. 125-135, **2009**.
- WANG, Wuyi., YE, Bixiong., YANG, Linsheng., LI, Yonghua., WANG, Yonghua., *Risk assessment on disinfection byproducts of drinking water of different water sources and disinfection processes*. Environmental international, Vol. 33 (2), Pag. 219-225, **2007**.
- WEINER, R. Eugen., *Applications of environmental aquatic chemistry – a practical guide*. 2<sup>nd</sup> edition, Pag. 23-29, Taylor & Francis Group, **2008**.
- WRIGHT, A. David., and WELLBOURN, Pamela., *Environmental toxicology*. Pag. 267-269, Cambridge University Press, **2001**.
- YUWONO, M., INDRAYANTO, G., *Gas chromatography*. In Ewing's analytical instrumentation handbook, 3<sup>rd</sup> edition, Jack Cazes, Marcel Dekker Inc., Pag. 727-755, **2004**.
- XIE, F. Yuenfeng., *Disinfection by-products in drinking water – formation, analysis and control*. Pag. 7-23, CRC Press, **2003**.