UNIUNEA EUROPEANĂ
GUVERNUL ROMÂNIEI MINISTERUL MUNCII, FAMILIEI, PROTECȚIEI SOCIALE ȘI PERSOANELOR VÂRSTNICE AMPOSDRU
Fondul Social European POSDRU 2007-2013
Instrumente Structurale 2007-2013
MINISTERUL EDUCAȚIEI NAȚIONALE
OIPOSDRU
Universitatea POLITEHNICA din București

FONDUL SOCIAL EUROPEAN
Investește în oameni!
Programul Operațional Sectorial pentru Dezvoltarea Resurselor Umane 2007 – 2013
Proiect POSDRU/107/1.5/S/76813 – *Burse doctorale: investitii in cercetare-inovare-dezvoltare pentru viitor (DocInvest)*

UNIVERSITATEA **POLITEHNICA** DIN BUCUREŞTI

Facultatea de chimie aplicată și știința materialelor
Departamentul de Chimie anorganică, Chimie fizică și Electrochimie

Nr. Decizie Senat ..... din .....

TEZĂ DE DOCTORAT

"Evaluarea poluării cu substanțe prioritar periculoase a ecosistemelor apă și sediment în zona unei platforme industriale complexe și metode de distrugere a poluanților"

“Evaluation of priority hazardous substances pollution of water and sediment ecosystems in the complex industrial platform area and methods of destruction of the pollutants”

Autor: Zgripcea Bontea (Iordache) Mihaela

Conducător de doctorat: Prof.dr. Meghea Aurelia

COMISIA DE DOCTORAT

Președinte	Prof. Vasile Lavric	de la	Universitatea Politehnică București
Conducător de doctorat-1	Prof. Ioan Viorel Brânzoi	de la	Universitatea Politehnică București
Conducător de doctorat-2	Prof. Aurelia Meghea	de la	Universitatea Politehnică București
Referent	Prof. Carmen Postolache	de la	Universitatea București
Referent	Conf. Ileana Rău	de la	Universitatea Politehnică București
Referent	CSI Vasilica Dăescu	de la	ICIM București

București

Cuprins

CUPRINS 3
MULŢUMIRI 6
INTRODUCERE 7
CERCETAREA BIBLIOGRAFICĂ 9
CAPITOLUL 1. CADRUL LEGISLATIV LA NIVEL EUROPEAN ŞI NAŢIONAL PRIVIND SUBSTANŢELE PRIORITAR PERICULOASE 10
1.1. LA NIVEL EUROPEAN 10
1.2. CADRUL LEGISLAGIV LA NIVEL NAȚIONAL 13
1.3. TRANSPUNEREA DIRECTIVEI CADRU PRIVIND APA LA NIVEL NAȚIONAL 15
CAPITOLUL 2. IMPACTUL SUBSTANŢELOR PRIORITAR PERICULOASE ASUPRA MEDIULUI 17
2.1. CRITERII DE IDENTIFICARE A SUBSTANŢELOR PRIORITAR PERICULOASE 17
2.2. CARACTERISTICI FIZICO-CHIMICE ȘI TOXICOLOGICE ALE SUBSTAȚELOR PRIORITAR PERICULOASE 19
2.2.1. Cele mai importante categorii de substanțe prioritar periculoase 19
2.2.2 Caracterizarea individuală a principalelor substanțe prioritare și poluanți specifici foarte toxici, persistenți și acumulativi 19
2.3. MĂSURI ȘI TEHNOLOGII PRIVIND MANAGEMENTUL DEȘEURILOR CONȚINÂND SUBSTANȚE PRIORITAR PERICULOASE 25
2.4. EMISIA SUBSTANŢELOR PRIORITAR PERICULOASE ÎN FACTORII DE MEDIU 27
2.4.1. Poluarea solului cu substanţe prioritar periculoase 29
2.4.2. Poluarea apei cu substanţe prioritar periculoase 30
2.4.3. Poluarea aerului cu substanţe prioritar periculoase 31
CAPITOLUL 3. POLUAREA CU SUBSTANŢE PRIORITAR PERICULOASE A APEI, SOLULUI ŞI SEDIMENTELOR LA NIVEL EUROPEAN ŞI NAŢIONAL 34
3.1. CONŢINUTUL DE SUBSTANŢE PRIORITAR PERICULOASE ÎN SOL 34
3.2. CONŢINUTUL DE SUBSTANŢE PRIORITAR PERICULOASE ÎN APA UZATĂ ŞI APA DE SUPRAFAŢĂ 42
3.3.CONŢINUTUL DE SUBSTANŢE PRIORITAR PERICULOASE ÎN SEDIMENTE 52
3.4.CONCLUZII 58
II. CONTRIBUȚII ORIGINALE 59
OBIECTIVELE CERCETĂRII 60
CAPITOLUL 4. METODE DE ANALIZĂ A METALELOR GRELE ȘI SUBSTANȚELOR ORGANOCLORURATE DIN SOL, APĂ ȘI SEDIMENTE 62
4.1. DETERMINAREA METALELOR GRELE DIN SOL, APĂ ȘI SEDIMENTE PRIN METODA SPECTROMETRIEI DE MASĂ CUPLATĂ INDUCTIV CU PLASMĂ (ICP-MS) 62
4.1.1. Echipament 62
4.1.2. Prepararea probelor în vederea analizei prin ICP-MS 62
4.2. DETERMINAREA SUBSTANȚELOR ORGANICE VOLATILE DIN APĂ ŞI SOL PRIN METODA GAZ CROMATOGRAFICĂ 64
4.2.1. Determinarea compuşilor organici volatili cloruraţi din apă 64
4.2.2. Determinarea compuşilor organici volatili cloruraţi din sol 64

4.2.3.Reactivi 65
4.2.4. Echipament 65
4.2.5.Executare încercare 65
4.2.6. Exprimare rezultate 66
CAPITOLUL 5. EVALUAREA POLUĂRII CU SUBSTANȚE PRIORITAR PERICULOASE ȘI IMPACTUL ASUPRA FACTORILOR DE MEDIU SOL, APĂ ȘI SEDIMENT ÎN ZONA PLATFORMEI INDUSTRIALE RÂMNICU VÂLCEA 67
5.1. DATE DESPRE ZONA STUDIATĂ 67
5.2. SURSE DE POLUARE CU SUBSTANȚE PRIORITAR PERICULOASE DE PE PLATFORMA INDUSTRIALĂ RÂMNICU VÂLCEA 68
5.3. CONȚINUTUL DE SUBSTANȚE PRIORITAR PERICULOASE DIN SOLUL RECOLTAT DIN ZONA PLATFORMEI INDUSTRIALE RÂMNICU VÂLCEA 68
5.4. CONȚINUTUL DE SUBSTANȚE PRIORITAR PERICULOASE IN APA ȘI SEDIMENTELE RAULUI OLT, AMONTE ȘI AVAL DE PLATFORMA INDUSTRIALA VALCEANA 76
5.4.1. Atribuirea surselor de poluare cu substanțele prioritar periculoase din apa de suprafață 77
5.4.2. Evaluarea conținutului de substanțe prioritar periculoase din sedimente și a surselor depoluare 80
5.4.3. Aprecierea gradului de poluare cu substanțe prioritar periculoase (metale grele) în sedimentele din râul Olt 84
CAPITOLUL 6. MODELE DE TRANSFER ȘI TRANSLOCAȚIE 93
6.1. PROCESE DE TRANSFER ÎN MEDIUL ÎNCONJURĂTOR 93
6.2. FLUX, TIMPI DE REZIDENȚĂ, PERSISTENȚĂ 94
6.3. MEDII REALE ȘI MODELATE 95
6.3.1. Atmosfera 95
6.3.2. Hidrosfera sau apa 96
6.3.3. Sedimentele de fund 98
6.3.4. Solul 99
6.3.5. Integrarea compartimentelor de mediu 100
6.4. MODELUL MACKAY DE CALCUL AL DISTRIBUȚIEI SUBSTANȚELOR CHIMICE ÎN COMPARTIMENTE DE MEDIU 102
6.4.1. Fugacitatea 103
6.5. TRANSFERUL SUBSTANȚELOR ORGANOCLORURATE ÎN FACTORII DE MEDIU (APĂ, SEDIMENT, BIOTĂ) ÎN SECȚIUNILE BĂBENI-MARCEA ȘI CREMENARI DE PE RÂUL OLT 113
6.5.1. Transferul substanțelor organoclorurate în secțiunea Băbeni Marcea 114
6.5.2. Transferul substanțelor organoclorurate în secțiunea Cremenari 115
6.5.3. Concluzii 117
CAPITOLUL 7. METODE DE DISTRUGERE A SUBSTANȚELOR PRIORITAR PERICULOASE 122
7.1. SONOCHIMIA 122
7.1.1. Colapsul cavitațional 122
7.1.2. Tratarea apelor prin precedee sonochimice 123
7.1.3. Aplicaţii ale sonochimiei în depoluarea apelor uzate 124
7.2. BIODEGRADAREA COMPUȘILOR ORGANICI HALOGENAȚI 130
7.2.1. Mecanismul biodegradării 130
7.2.2. Biodegradarea compuşilor cloruraţi alifatici 132

7.2.3. Biodegradabilitatea compuşilor aromatici cloruraţi 134
7.2.4. Experimentări în bioreactoare batch în sistem discontinuu pentru stabilirea dinamicii biodegradării unor substanţe prioritar periculoase de tipul compuşi organocloruraţi 136
7.2.5. Experimente de epurare biologică cu namol activ în instalații cu alimentare continuă 163
C1. CONCLUZII 170
C.2. CONTRIBUȚII ORIGINALE 173
C.3. PERSPECTIVE DE DEZVOLTARE ULTERIOARĂ 174
LUCRĂRI ELABORATE PE PARCURSUL TEZEI DE DOCTORAT 175
BIBLIOGRAFIE 177
ANEXE 183

INTRODUCERE

Apa este o resursă regenerabilă, este importantă pentru sănătatea umană, din motive ecologice și economice, dar activitatea umană poate provoca daune mari mediului acvatic natural. Gestionarea ciclului de apă într-un mod durabil este cheia protejării resurselor naturale și a sănătăţii umane. Cele cinci sectoare economice: transport, energie, agricultură, industrie şi gospodării - contribuie la problemele actuale ca cele mai multe surse de poluare difuze, variate și dificil de controlat. Bunăstarea noastră și a calității vieții, a oamenilor și a mediului depind de starea mediului și de capacitatea noastră de a asigura utilizarea durabilă a mediului.

Poluarea mediului a devenit una din cele mai dezbătute probleme ale contemporanității și una de prim ordin pentru conducerea societății.

Poluarea industrială cu substanțe toxice crează premisa trecerii acestor substanțe în apele subterane sau de suprafață, cît și în plante, cu influențe deosebite asupra sănătății oamenilor și animalelor.

Activitățile industriale poluează solul în primul rând prin depozitarea inadecvată a deșeurilor solide rezultate din procesele de producție specifice industriei, apoi indirect, cum este cazul depunerilor acide și în al doilea rând prin lucrările de exploatare a resurselor de materii prime necesare industriei.

Poluarea cu substanţe prioritar periculoase se datorează evacuărilor de ape uzate din surse punctiforme sau emisiilor din surse difuze ce conţin poluanţi nesintetici (metale grele) şi/sau poluanţi sintetici (micropoluanţi organici). Substanţele periculoase produc toxicitate, persistentă şi bioacumulare în mediul acvatic. În procesul de analiză a riscului privind poluarea cu substanţe periculoase trebuie subliniată lipsa sau insuficienţa datelor de monitoring care să conducă la o evaluare cu un grad de încredere mediu sau ridicat.

Substanțele prioritar periculoase sunt substanțele sau grupele de substanțe care sunt toxice, persistente și bioacumulabile, precum și alte substanțe sau grupe de substanțe care dau naștere unui nivel similar de îngrijorare.

Obiectivul principal al tezei îl reprezintă evaluarea gradului de poluare cu substanţe prioritar periculoase în solul, apa şi sedimentele din zona unei platforme industriale complexe. Aria studiată este o porţiune de 20 km a bazinului hidrografic inferior al Oltului. În această teză au fost analizate probe de sol, apă și sedimente din zona platformei industriale Râmnicu Vâlcea, în vederea realizării unui studiu al poluării cu substanțe prioritar periculoase.

Au fost determinate următoarele substanţe prioritar periculoas: cupru, nichel, plumb, mercur, cadmiu, zinc, crom, cobalt, mangan, 1,2- dicloretan, 1,1,2- tricloetilena, percloretilena şi 1,2,4- triclorbenzen. Conţinutul de metalele a fost determinat prin spectrometrie de masă cu plasmă cuplată inductiv, iar substanțele organoclorurate volatile prin cromatografie de gaze cuplată cu spectrometru de masă.

Un alt obiectiv al tezei a fost orientat către îndepărtarea poluanților organici indentificați, prin două tehnici: ultrasonarea și biodegradarea.

Teza cuprinde două părți: “Cercetarea bibliografică” care este structurată în 3 capitole și “Contribuți originale” prezentate în alte 4 capitole.

Capitolul 1 cuprinde cadrul legislativ la nivel european și național, iar în capitolul 2 se face o trecere în revistă a caracteristicilor principalelor substanțe prioritar periculoase și impactul acestora asupra mediului și sănătății precum și monitorizarea emisiilor privind transportul și dispersia substanțelor prioritar periculoase în factorii de mediu (sol, apă, aer).

Capitolul 3 prezintă aspecte ale poluării cu substanțe prioritar periculoase a factorilor de mediu (sol, apă, sedimente) la nivel național și european.

Primul capitolul din „Contribuții originale”, care este capitolul 4 al tezei, cuprinde metodele de analiză a metalelor grele și substanțelor organoclorurate din sol, apă și sedimente.

Capitolul 5 prezintă evoluția poluării cu substanțe prioritar periculoase din solul, apa și sedimentele din zona unei platforme industriale complexe,

În capitolul 6 al tezei este prezentat un model matematic de transfer al substanțelor organice volatile în diverse medii (apă, sedimente, biotă).

În ultimul capitol din „Contribuții originale”, capitolul 7, sunt prezentate câteva metode de distrugere a substanțelor prioritar periculoase.

Lucrarea se încheie cu concluziile finale ale tuturor capitolelor și bibliografie.

Rezultatele originale au fost valorificate prin publicarea unui număr de 3 articole în reviste ISI, 4 articole în lte reviste recunoscute, 6 comunicări științifice naționale și 5 internaționale.

II. CONTRIBUȚII ORIGINALE
OBIECTIVELE CERCETĂRII

a) Evaluarea poluării cu substanțe prioritar periculoase și impactul asupra factorilor de mediu sol, apă și sediment în zona platformei industriale Râmnicu Vâlcea

b) Aprecierea gradului de poluare cu metale grele în sedimentele din râul Olt utilizând parametrii: Factorul de contaminare (CF), Indicele de geoacumulare(Igeo), Indicele de risc ecologic și Indicele de încărcare a poluării (PLI).

c) Transferul substanțelor organoclorurate în factorii de mediu (apă, sediment, biotă)

d) Metode de distrugere a substanțelor prioritar periculoase.

Obiectivul principal al tezei constă în evaluarea gradului de poluare cu substanţe prioritar periculoase în solul, apa şi sedimentele din zona platformei industriale Râmnicu Vâlcea.

Astfel pentru atingerea obiectivului au fost analizate principalele surse generatoare de substanţe prioritare/prioritar periculoase de pe platforma industrială Râmnicu Vâlcea, s-au prelevat probe de sol din zona surselor poluante și probe de apă și sedimente din raul Olt, amonte și aval de platforma industrială Râmnicu Vâlcea.

Au fost analizate substanţele prioritar periculoase:cupru, nichel, plumb, mercur, cadmiu, zinc, crom, cobalt, mangan, 1,2- dicloretan, 1,1,2- tricloetilena, percloretilena şi 1,2,4- triclorbenzen.

Metalele au fost determinate prin metoda spectrometrie de masă cu plasmă cuplată inductiv, iar substanțele organoclorurate volatile au fost determinate prin cromatografie de gaze.

Pe baza rezultatelor obținute s-a stabilit gradul poluare cu substanțe prioritar periculoase în ecosistemele râului Olt indusă de platforma industrială Râmnicu Vâlcea.

Pentru evaluarea gradului de poluare cu metale grele a sedimentelor s-au utilizat 4 parametrii: Factorul de contaminare (CF), Indicele de geoacumulare(Igeo), Indicele de risc ecologic și Indicele de încărcare a poluării (PLI).

Utilizând Programul de modelare matematică MacKay, cu aplicabilitate la substanţele organice toxice și care se bazează pe fugacitate, s-a pornit de la nivelurile de concentraţii ale unui produs toxic în factorii de mediu şi caracteristicile sale fizico-chimice şi structurale, și s-a putut descrie comportarea probabilă şi s-a cuantificat transportul şi acumularea acestuia.

Modelul bazat pe „fugacitate” aplicat a generat valori indicative realistice pentru compartimentele de mediu de interes, respectiv, aer, sediment, biota.

Alt obiectiv al tezei a fost orientat către îndepărtarea poluanților organici indentificați, prin două tehnici: ultrasonarea și biodegradarea.

În vederea utilizării iradierii ultraacustice la descompunerea eterului ββ'diclordiizopropilic s-au realizat experimentări pe soluţii apoase și reale cu conținut de eter ββ'diclordiizopropilic.

Din experimentele de sonotratare, s-au obsevat pentru CCO-Cr randamente de îndepărtare de peste 35% în timp ce prentru Propenoxid 1,2 diclorpropan, eterul ββ' s-au observat randamente de îndepărtare de peste 80%.

S-au realizat experimente de biodegradare pe soluţii apoase sintetice cu conţinut de eter ββ' diclordiizopropilic, 1,2 diclorpropan, 1,2 dicloretan, trcloretilenă, percloretilenă, 1,2,4-triclorbenzen și hexaclorbutadienă în sistem continuu și instalații cu alimentare continuă.

Rezultatele experimentelor batch, în sistem discontinuu, care descriu dinamica procesului de biodegradare a substanțelor analizate au demonstrat că toate substanţe pot fi apreciate ca fiind biodegradabile.

Din datele obținute pentru variantele de experimente în instalațiile micropilot în flux continuu, se observă că randamentele cele mai bune de îndepărtare a substanțelor organoclorurate s-au obținut pentru varianta III (timp de contact 10h) cu randamente de îndepărtare pentru toate cele trei substanțe testate de peste 96,9% în timp ce randamentele cele mai bune de epurare pentru încărcarea organică exprimată în CCO-Cr și CBO5 s-au obținut pentru varianta II (timp de contact 12h) cu randamente de epurare de peste 85% pentru CCO-Cr și peste 80% pentru CBO5.

Experimentele efectuate demonstrează eficiența celor două metode de îndepărtare a poluanților de tipul substanțelor organoclorurate.

CAPITOLUL 5.
EVALUAREA POLUĂRII CU SUBSTANȚE PRIORITAR PERICULOASE ȘI IMPACTUL ASUPRA FACTORILOR DE MEDIU SOL, APĂ ȘI SEDIMENT ÎN ZONA PLATFORMEI INDUSTRIALE RÂMNICU VÂLCEA

5.1. Date despre zona studiată

Platforma industrială vâlceană este situată la o distanță de cca. 12 km sud de municipiul Râmnicu Vâlcea. Din instalațiile secțiilor de producție se obținea o gamă foarte variată de produse chimice anorganice, organice și pesticide

Apele uzate rezultate din activitățile de pe platformă sunt evacuate în receptor (râul Olt) prin doi efluenți: efluent Camera de intersecție (în Camera de intersecție ajung apele chimic anorganice și apele chimic organice nebiodegradabile) și efluent Stație de epurare biologică (în stația de epurare biologică intră apele chimic biodegradabile și menajere).

5.2. Surse de poluare cu substanțe prioritar periculoase de pe platforma industrială Râmnicu Vâlcea

Principala sursă de poluare generatoare de substanţe prioritar periculoase din zona platformei industriale Râmnicu Vâlcea este S.C. Oltchim S.A.

Sursele principale de poluare posibil generatoare de substanțe prioritar periculoase din incinta SC OLTCHIM SA sunt:

- **Instalația Produși Clorurați**
- **Secția Monomer**
- Pe platforma chimică Râmnicu Vâlcea au funcționat două Electrolize cu mercur: *Clorosodice I* (nu mai funcționează) și *Clorosodice II,* (impurificator posibil mercur).

  Mercurul se poate pierde din instalatiile de electroliză prin următoarele puncte:

  - ape reziduale mercurice din hala de electroliză,
  - purjele de saramură epuizată,
  - leșie, pe răcirea hidrogenului, accidental la golirea pilelor, prin grafitul epuizat.

5.3. Conținutul de substanțe prioritar periculoase din solul recoltat din zona platformei industriale Râmnicu Vâlcea

Pentru determinarea gradului de poluare a solului cu substanțe prioritar periculoase din zona platformei industriale Râmnicu Vâlcea s-au realizat prelevări de probe de sol pe două niveluri de adâncime (0-10 cm), (30-40 cm) în perioada 2010-2013, din incinta S.C. Oltchim S.A..

În tabelele 5.1a., 5.1b., 5.1c. și 5.1e. sunt prezentate rezultatele analizelor fizico-chimice efectuate iar analizele efectuate s-au comparat cu reglementarile privind evaluarea poluarii mediului Ord. Nr. 756/1997.

În probele de sol analizate din zona platformei industriale Ramnicu Vâlcea se constata o poluare nesemnificativa a solului cu metale grele (nichel, cupru, cadmiu, plumb, zinc, cobalt, mercur și crom) cât și cu substanțe organoclorurate (1,2-Dicloretan, 1,2,4-Triclorbenzen, Tricloretilena, Percloretilena). În zona instalațiilor Electrolizelor cu mercur s-a observat o poluare semnificativă cu mercur în 2010, 2011, 2012 pentru nivelul I și II de adâncime și în 2010, 2011 pentru nivelul III de adâncime, în timp ce în anul 2013 se observă o poluare nesemnificativă cu mercur.

Tabel 5.3a. Conținutul de substanțe prioritar periculoase din zona platformei industriale Râmnicu Vâlcea – **August 2011**

Nr. crt.	Denumire indicator	UM	S1		S2		S3		S4		Metoda de analiză
			Nivel I	**Nivel II**	**Nivel I**	**Nivel II**	**Nivel I**	**Nivel II**	**Nivel I**	**Nivel II**	
1	pH	Unit,pH	7,04	7,61	7,10	7,65	6,91	7,40	7,19	7,67	SR ISO 10390:1999
2	Crom	mg / kg s.u.	15,93	32,11	16,15	21,44	17,23	29,9	34,52	28,0	SR EN ISO 17294-2:2005
3	Cobalt	mg / kg s.u.	7,2	7,34	8,17	8,27	11,85	10,47	8,0	9,49	
4	Nichel	mg / kg s.u.	20,0	41,06	25,4	36,8	27,25	71,53	32,1	53,22	
5	Cupru	mg / kg s.u.	98,7	196,7	45,33	28,3	26,5	84,1	103,3	39,68	
6	Zinc	mg / kg s.u.	158,1	132,7	80,4	64,6	128,8	401,1	213,8	119,37	
7	Cadmiu	mg / kg s.u.	0,03	0,56	1,07	0,395	0,71	0,94	0,91	0,4	
8	Mercur	mg / kg s.u.	1,33	0,83	1,32	1,96	0,825	0,17	1,41	1,07	
9	Plumb	mg / kg s.u.	86,17	70,0	30,3	8,8	76,17	78,17	93,1	24,12	
10	1,2 - Dicloretan	mg / kg s.u.	<1,0*	<1,0*	<1,0*	<1,0*	<1,0*	<1,0*	<1,0*	<1,0*	SR ISO 14507:2000 SR ISO 11423-2:2000
11	1,1,2 - Tricloretilenă	mg / kg s.u.	<1,0*	<1,0*	<1,0*	<1,0*	<1,0*	<1,0*	<1,0*	<1,0*	
12	Percloretilenă	mg / kg s.u.	<1,0*	1,67	<1,0*	<1,0*	<1,0*	28,6	<1,0*	<1,0*	
13	1,2,4 -Triclorbenzen	mg / kg s.u.	<1,0*	<1,0*	<1,0*	<1,0*	<1,0*	<1,0*	<1,0*	<1,0*	

* limita de detecție a metodei

Tabel 5.3b. Conținutul de substanțe prioritar periculoase din zona platformei industriale Râmnicu Vâlcea **– Martie 2012**

Nr. crt.	Denumire indicator	UM	S1		S2		S3		S4		Metoda de analiză
			Nivel I	**Nivel II**	**Nivel I**	**Nivel II**	**Nivel I**	**Nivel II**	**Nivel I**	**Nivel II**	
1	pH	Unit,pH	7,04	7,61	7,10	7,65	6,91	7,40	7,19	7,67	SR ISO 10390:1999
2	Crom	mg / kg s.u.	38,98	41,32	50,64	43,93	43,15	47,0	41,9	46,2	SR EN ISO 17294-2:2005
3	Cobalt	mg / kg s.u.	20,94	21,9	22,4	19,85	19,38	20,9	9,47	17,38	
4	Nichel	mg / kg s.u.	55,01	58,72	136,7	113,9	55,21	57,65	31,0	46,8	
5	Cupru	mg / kg s.u.	70,1	73,7	79,97	78,84	95,0	144,4	301,8	333,3	
6	Zinc	mg / kg s.u.	139,6	149,2	156,26	178,8	172,72	211,5	24,22	186,73	
7	Cadmiu	mg / kg s.u.	0,44	0,45	0,38	0,39	0,31	0,56	0,26	0,2	
8	Mercur	mg / kg s.u.	0,108	0,056	0,053	0,02	0,096	1,92	<0,05*	<0,05*	
9	Plumb	mg / kg s.u.	61,46	65,02	25,93	46,9	38,8	27,58	27,8	25,74	
10	1,2 - Dicloretan	mg / kg s.u.	<1,0*	<1,0*	<1,0*	<1,0*	<1,0*	<1,0*	<1,0*	<1,0*	SR ISO 14507:2000 SR ISO 11423-2:2000
11	1,1,2 - Tricloretilenă	mg / kg s.u.	<1,0*	<1,0*	<1,0*	<1,0*	<1,0*	<1,0*	<1,0*	<1,0*	
12	Percloretilenă	mg / kg s.u.	<1,0*	1,67	<1,0*	<1,0*	<1,0*	28,6	<1,0*	<1,0*	
13	1,2,4 -Triclorbenzen	mg / kg s.u.	<1,0*	<1,0*	<1,0*	<1,0*	<1,0*	<1,0*	<1,0*	<1,0*	

* limita de detecție a metodei

S1- Probă de sol recoltată în Martie 2012 la S de Inst. Produși Clorurați, S.C. Oltchim S.A.
S2- Probă de sol recoltată în Martie 2012 la Est de Instalația Produși Clorurați, S.C. Oltchim S.A.
S3- Probă de sol recoltată în Martie 2012 la Est de Secția Monomer, vecinătate Bazin DA 602 (tratare ape uzate), S.C. Oltchim S.A.
S4- Probă de sol recoltată în Martie 2012 la Sud de Secția Monomer, S.C. Oltchim S.A.

Tabel 5.3c. Conținutul de substanțe prioritar periculoase din zona platformei industriale Râmnicu Vâlcea – **Martie 2013**

Nr. crt.	Denumire indicator	UM	S1		S2		S3		S4		Metoda de analiză
			Nivel I	**Nivel II**	**Nivel I**	**Nivel II**	**Nivel I**	**Nivel II**	**Nivel I**	**Nivel II**	
1	pH	Unit,pH	7,60	7,62	7,18	7,89	7,48	7,80	7,70	7,65	SR ISO 10390:1999
2	Crom	mg / kg s.u.	14,2	20,3	17,44	18,8	19,71	13,41	16,0	20,45	SR EN ISO 17294-2:2005
3	Cobalt	mg / kg s.u.	9,1	9,9	7,67	7,84	10,59	8,99	9,26	9,88	
4	Nichel	mg / kg s.u.	25,82	34,33	21,9	22,88	33,9	11,83	26,18	31,92	
5	Cupru	mg / kg s.u.	21,7	36,3	53,0	24,0	24,1	10,0	10,48	33,23	
6	Zinc	mg / kg s.u.	54,35	76,52	134,1	550,8	73,6	22,4	46,72	59,25	
7	Cadmiu	mg / kg s.u.	0,15	0,05	0,29	0,95	0,12	0,084	0,074	0,08	
8	Mercur	mg / kg s.u.	0,69	2,24	1,3	0,33	0,42	0,816	0,33	0,73	
9	Plumb	mg / kg s.u.	13,5	23,42	25,5	26,6	16,18	14,79	12,43	17,89	
10	1,2 - Dicloretan	mg / kg s.u.	<1,0*	<1,0*	<1,0*	<1,0*	<1,0*	<1,0*	<1,0*	<1,0*	SR ISO 14507:2000 SR ISO 11423-2:2000
11	1,1,2 - Tricloretilenă	mg / kg s.u.	<1,0*	<1,0*	<1,0*	<1,0*	<1,0*	<1,0*	<1,0*	<1,0*	
12	Percloretilenă	mg / kg s.u.	<1,0*	1,67	<1,0*	<1,0*	<1,0*	28,6	<1,0*	<1,0*	
13	1,2,4 -Triclorbenzen	mg / kg s.u.	<1,0*	<1,0*	<1,0*	<1,0*	<1,0*	<1,0*	<1,0*	<1,0*	

* limita de detecție a metodei

Tabel 5.3e. Concentrația de mercur din zona platformei Ramnicu Vâlcea în perioada 2010-2013 din zona instalațiilor de clor-alcani (probe medii)

Nr. crt.	**Denumirea probelor de sol**	**Perioada**	**Indicator de calitate**
	U.M.	-	mg/kg s.u.
1	**S_1 Nivel I (0-10 cm)**	**2010**	5.28
		2011	17.01
		2012	10.05
		2013	2.4
	S_1 Nivel II (30-40 cm)	**2010**	9.342
		2011	7.53
		2012	8.12
		2013	3.23
	S1 Nivel III (50-60 cm)	**2010**	4.79
		2011	8.446
		2012	2.74
		2013	1.55
2	**S_2 Nivel I (0-10 cm)**	**2010**	4.47
		2011	13.1
		2012	4.89
		2013	1.92
	S_2 Nivel II (30-40 cm)	**2010**	105.50
		2011	1.92
		2012	8.38
		2013	2.54
	S_2 Nivel III (50-60 cm)	**2010**	31.03
		2011	14.33
		2012	3.14
		2013	1.57

5.4. Conținutul de substanțe prioritar periculoase in apa și sedimentele râului Olt, amonte și aval de platforma industrială vâlceană

Pentru aprecierea calității apei râului Olt, în amonte și în aval de deversările platformei chimice vâlcene, s-au recoltat probe de apă/sediment din 4 secțiuni, 2 secțiuni situate în amonte și 2 secțiuni situate în aval de platforma industrială Râmnicu Vâlcea (Tabel 5.4a.). Rezultatele obținute s-au comparat cu prescripţiile Ordinului Nr.161/2006 pentru aprobarea Normativului privind clasificarea calității apelor de suprafață în vederea stabilirii stării ecologice a corpurilor de apă.

Tabelul 5.4a. Puncte de prelevare probe de apă/sediment din râul Olt

Nr. Crt	Denumire proba	Probe de apă/sediment – Puncte de prelevare
1	AM-PO	Probă recoltată din râul Olt, aval de Râmnicu Valcea și amonte de Priza Olt, aprox.7 km de platformă
2	PO	Probă recoltată din râul Olt, amonte de paltforma Râmnicu Vâlcea- Secțiunea Priza Olt, aprox. 5 km de platformă
3	C	Probă recoltată din râul Olt, aprox. 8 - 10 km aval de paltforma Râmnicu Vâlcea – Secțiunea Cremenari
4	M	Probă recoltată din râul Olt, aval de paltforma Râmnicu Vâlcea aprox. 12 km de Cremenari – Secțiunea Băbeni Marcea

5.4.1. Atribuirea surselor de poluare cu substanțele prioritar periculoase din apa de suprafață

În figura 5.4.1a. sunt prezentate rezultatele obținute în urma analizării probelor de apă recoltate din râul Olt din Secțiunile situate *în amonte* și *aval* de platforma industrială Râmnicu Vâlcea.

Din rezultatele obținute se observă concentrații mai mari de crom în Secțiunile AM-PO și PO, de nichel în Secțiunea C, de cupru în Secțiunile AM-PO și PO, de zinc în Secțiunile AM-PO și PO, de cadmiu în secțiunea AM-PO și PO, de mercur în Secțiunea C iar de plumb în Secțiunea PO și M (tabel 6.4.1.). Concentrațiile mai mari de cupru se pot datora tratamentelor agricole. O sursă de cupru în râul Olt pot fi pesticidele de cupru. Transportul apei de ploaie cu săruri de cupru din podgorii poate ajunge în râul Olt [48].

În ceea ce priveste *substanțele oraganoclorurate* analizate (fig. 5.4.1b.) 1,2-Dicloretanul, Tricloretilena, Percloretilena au prezentat valori sub 10 μg/L, valoare limită prevăzută în legislație, iar 1,2,4- Triclorbenzen, a prezentat valori sub limita de detecție a metodei.

În general în probele de apă recoltate din râul Olt nu s-a constatat o poluare cu metale grele: nichel, cupru, cadmiu, zinc, crom si plumb. S-a constata o poluare cu mercur în punctele AM-PO și C.

Calitatea apei râului Olt în aval de platforma chimică, pe perioada studiată, este influenţată de calitatea efluenţilor reziduali deversaţi de pe platformă, de regimul de funcţionare (uzinare) a hidrocentralelor cât şi de cantitatea de precipitaţii înregistrate în această perioadă.

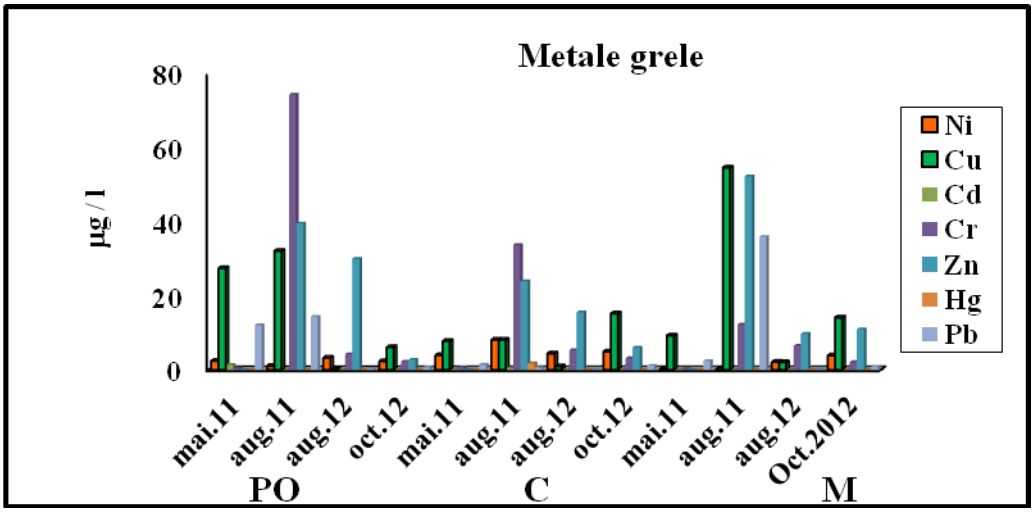

Fig. 5.4.1a. Evoluția concentrației de metale grele în apă

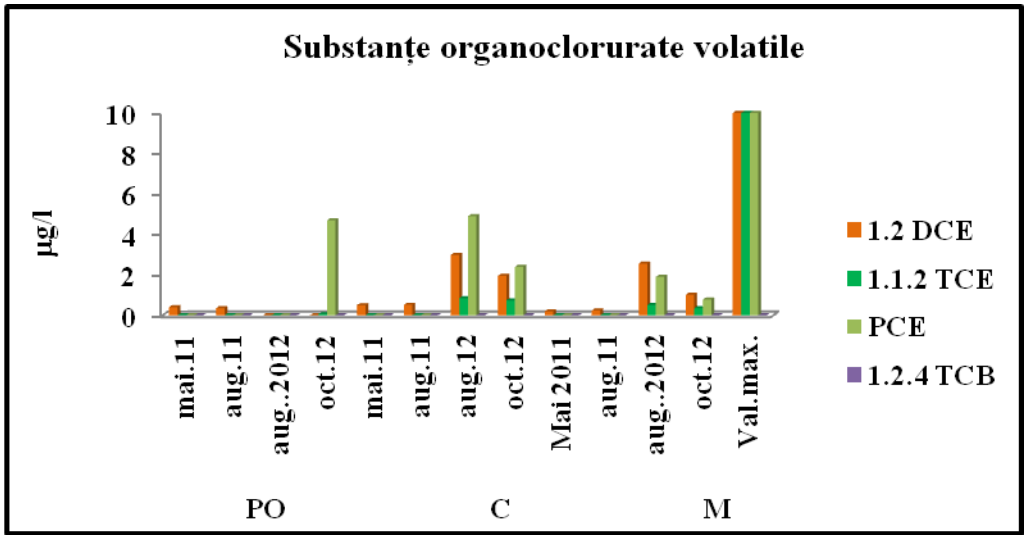

Fig. 5.4.1b. Evoluția concentrației de substanțe organoclorurate în apă

5.4.2. Evaluarea conținutului de substanțe prioritar periculoase din sedimente și a surselor depoluare

În figurile 5.4.2a. – 5.4.2g. sunt prezentate rezultatele obținute în urma analizării probelor de sediment recoltate din râul Olt din Secțiunile situate *în amonte* și *aval* de platforma industrială Râmnicu Vâlcea.

Concentrații mai mari de nichel s-au găsit în secțiunile AM-PO și PO, de cupru în secțiunile AM-PO și PO, de cadmiu în AM-PO și C, de zinc în Secțiunile AM-PO și PO, de plumb în Secțiunile AM-PO și PO, de mercur în Secțiunile AM-PO și C.

De asemenea se observă ca în toate secţiunile, 1,2-dicloretanul, tricloretilena, percloretilena, 1,2,4-triclorbenzenul au luat valori sub limita de detectie a metodei şi în apropierea limitei de detecţie.

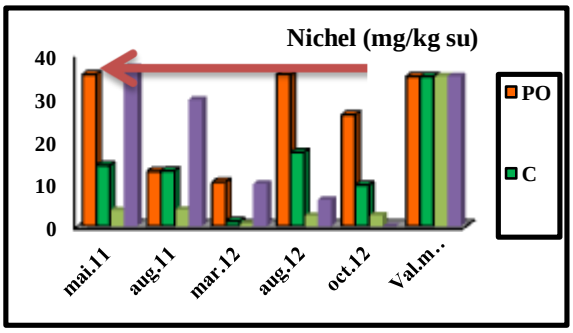

Fig. 5.4.2a. Evoluția concentrației de nichel în sedimente sedimente

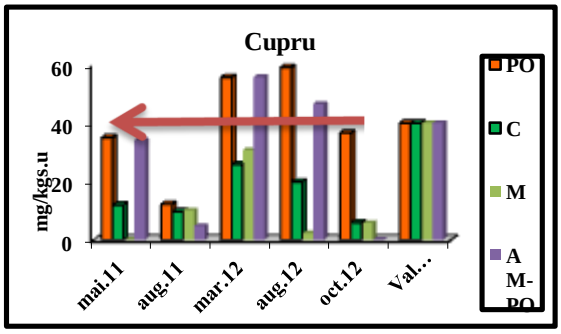

Fig. 5.4.2b. Evoluția concentrației de cupru în

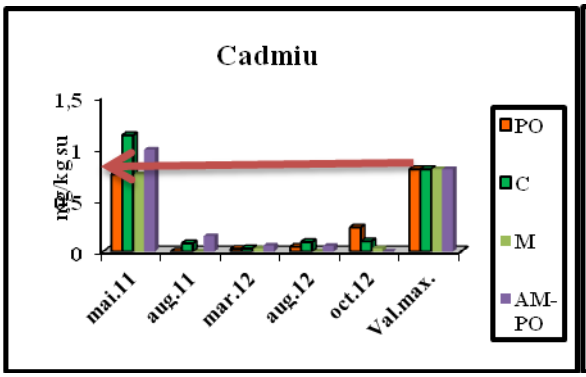

Fig. 5.4.2c. Evoluția concentrației de cadmiu în sedimente sedimente

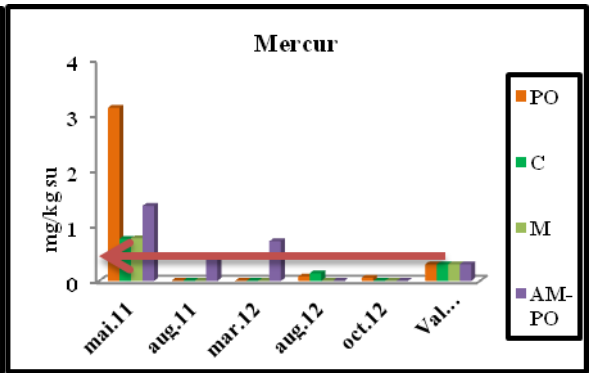

Fig. 5.4.2d. Evoluția concentrației de mercur în

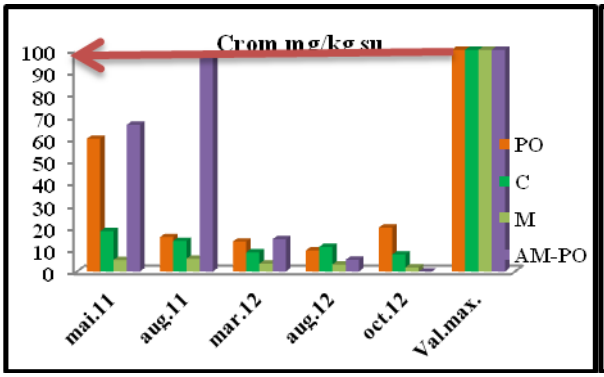

Fig. 5.4.2e. Evoluția concentrației de crom în sedimente

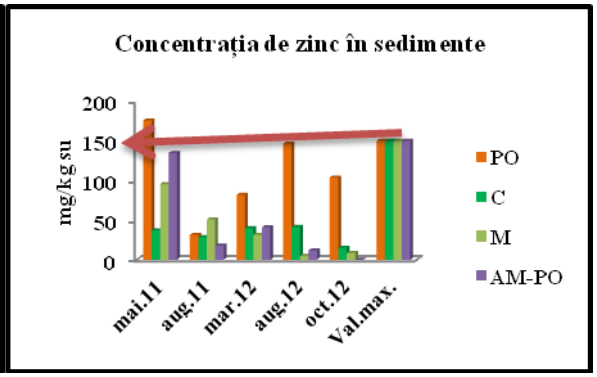

Fig. 5.4.2f. Evoluția concentrației de zinc în sedimente

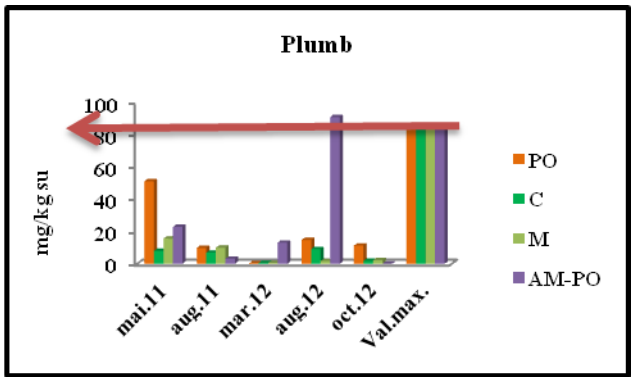

Fig. 5.4.2g. Evoluția concentrației de plumb în sedimente

Din rezultatele obținute se observă o acumulare de metale (nichel, cupru, zinc, cadmiu, crom si plumb) mai mare în secțiunile din amonte de platforma industrială Râmnicu Vâlcea, față de secțiunile din aval, ceea ce se poate deduce că sursele de poluare ar putea fi orașul Râmnicu Vâlcea și activitățile industriale situate în partea superioară a râului Olt. O altă explicație pentru concentrație mai mică de metale grele de la punctele C și M este prezența barajului Govora, care păstrează cantități importante de sedimente.

5.4.3. Aprecierea gradului de poluare cu substanțe prioritar periculoase (metale grele) în sedimentele din râul Olt

5.4.3.1. Indici de poluare în vederea stabilirii gradului de poluare a sedimenteleor cu metale

Pentru evaluarea gradului de poluare cu metale grele a sedimentelor s-au utilizat 4 parametrii: Factorul de contaminare (CF), Indicele de geoacumulare (Igeo), Indicele de risc ecologic și Indicele de încărcare a poluării (PLI).

5.4.3.2. Evaluarea gradului de poluare cu metale a sedimentelor din râul Olt

Din determinarea Factorului de contaminare în sedimentele din râul Olt se constată în general o contaminare scazută cu metale grele (tabelul 5.4.3.2a.). În punctele situate în amonte de platformă (AM-PO și PO) s-a constatat o *contaminare moderată* cu nichel și cupru, cu plumb în punctul AM-PO (situat în amonte de platformă) cu zinc în punctul PO (situat în amonte de platformă), cu cadmiu în punctele AM-PO (situat în amonte de platformă) și C (situat în aval de platformă), cu mercur în punctele AM-PO (situat în amonte de platformă), C și M (situate în aval de platformă). În punctul AM-PO (situat în amonte de platformă) s-a constatat o *contaminare considerabilă cu mercur. În luna Mai 2011,* în punctul PO (punct situat în amonte de platformă) *s-a constatat* o *contaminare foarte mare* cu mercur.

Din calculul indicelui de geoacumulare, în punctele analizate, în general nu se observă o poluare cu metale grele, cu excepția mercurului care în Mai 2011 s-a încadrat în clasa de poluare 1 având un nivel de poluare "Nepoluat până la poluare moderată" (Tabel 5.4.3.2b).

Din tabelul 5.4.3.2c. se observă că în sedimentele din râul Olt *nu există un risc ecologic* în ceea ce privește metalele grele. S-a observant că în luna Mai 2011 a existat un risc ecologic moderat în punctul AM-PO și un risc ecologic mare în punctul PO, puncte situate în amonte de platforma industrială Râmnicu Vâlcea.

In ceea ce priveste *indicele de încărcare a poluării* (PLI), în toate punctele analizate valorile se situeaza *sub 1*, de unde reiese "*că nu există o deteriorare a calitații sedimentelor"* cu metale grele. Excepție face punctul PO care în Mai 2011 a avut PLI>1, ceea ce înseamnă *că a existat o deterioarare a calității sedimentelor cu metale grele* (Tabel 5.4.3.2d).

Tabel 5.4.3.2a. Factor de contaminare **(CF)** pentru metalele grele din sedimentele râului Olt

Denumire proba	Perioada	Cr		Ni		Cu		Zn		Cd		Hg		Pb	
		CF	Nivel	CF	Nivel	CF	Nivel	CF	Nivel	CF	Nivel	CF	Nivel	CF	Nivel
AM-PO	Mai 2011	0,66	<1	1,05	1<CF<3	0,85	<1	0,89	<1	1,23	1<CF<3	4,53	3<CF<6	0,26	<1
	August 2011	0,97	<1	0,84	<1	0,11	<1	0,11	<1	0,18	<1	1,33	1<CF<3	0,03	<1
	Martie 2012	0,14	<1	0,28	<1	1,39	1<CF<3	0,27	<1	0,07	<1	2,40	1<CF<3	0,15	<1
	August 2012	0,05	<1	0,17	<1	1,16	1<CF<3	0,07	<1	0,06	<1	0,16	<1	1,07	1<CF<3
PO	Mai 2011	0,59	<1	1,01	1<CF<3	0,87	<1	1,17	1<CF<3	0,93	<1	10,4	CF>6	0,60	<1
	August 2011	0,15	<1	0,36	<1	0,30	<1	0,20	<1	0,06	<1	0,16	<1	0,11	<1
	Martie 2012	0,13	<1	0,29	<1	1,38	1<CF<3	0,54	<1	0,03	<1	0,16	<1	0,00	<1
	August 2012	0,09	<1	1,01	1<CF<3	1,47	1<CF<3	0,97	<1	0,05	<1	0,26	<1	0,17	<1
	Octombrie 2012	0,19	<1	0,74	<1	0,91	<1	0,69	<1	0,29	<1	0,18	<1	0,13	<1
C	Mai 2011	0,18	<1	0,40	<1	0,3	<1	0,24	<1	1,41	1<CF<3	2,53	1<CF<3	0,09	<1
	August 2011	0,13	<1	0,37	<1	0,24	<1	0,18	<1	0,1	<1	0,16	<1	0,08	<1
	Martie 2012	0,08	<1	0,03	<1	0,64	<1	0,26	<1	0,03	<1	0,16	<1	0,00	<1
	August 2012	0,11	<1	0,49	<1	0,49	<1	0,27	<1	0,11	<1	0,46	<1	0,10	<1
	Octombrie 2012	0,07	<1	0,27	<1	0,14	<1	0,10	<1	0,12	<1	0,16	<1	0,02	<1
M	Mai 2011	0,05	<1	0,10	<1	0,00	<1	0,63	<1	0,93	<1	2,58	1<CF<3	0,18	<1
	August 2011	0,05	<1	0,10	<1	0,25	<1	0,33	<1	0,06	<1	0,16	<1	0,11	<1
	Martie 2012	0,03	<1	0,01	<1	0,76	<1	0,20	<1	0,03	<1	0,16	<1	0,00	<1
	August 2012	0,03	<1	0,06	<1	0,05	<1	0,03	<1	0,06	<1	0,16	<1	0,02	<1
	Octombrie 2012	0,01	<1	0,07	<1	0,14	<1	0,05	<1	0,03	<1	0,16	<1	0,02	<1

Tabel 5.4.3.2b. Indice de geoacumulare **(Igeo)** pentru metalele grele din sedimentele râului Olt

Denumire proba	Perioada	Cr		Ni		Cu		Zn		Cd		Hg		Pb	
		I_{geo}	Clasa	I_{geo}	Clasa	I_{geo}	Clasa	I_{geo}	Clasa	I_{geo}	Clasa	I_{geo}	Clasa	I_{geo}	Clasa
AM-PO	Mai 2011	-1,18	0	-0,50	0	-0,81	0	-0,73	0	-0,27	0	1,59	2	-2,47	0
	August 2011	-0,62	0	-0,82	0	-3,64	0	-3,64	0	-3	0	-0,16	0	-5,34	0
	Martie 2012	-3,35	0	-2,40	0	-0,10	0	-2,46	0	-4,34	0	0,68	1	-3,27	0
	August 2012	-4,82	0	-3,08	0	-0,37	0	-4,27	0	-4,47	0	-3,16	0	-0,48	0
PO	Mai 2011	-1,32	0	-0,56	0	-0,77	0	-0,73	0	-0,68	0	2,80	3	-1,31	0
	August 2011	-3,26	0	-2,03	0	-2,29	0	-2,84	0	-4,58	0	-3,16	0	-3,69	0
	Martie 2012	-3,47	0	-2,34	0	-0,11	0	-1,45	0	-5,52	0	-3,16	0	-8,39	0
	August 2012	-3,97	0	-0,56	0	-0,02	0	-0,61	0	-4,67	0	-2,49	0	-3,10	0
	Octombrie 2012	-2,91	0	-1,01	0	-0,70	0	-1,11	0	-2,35	0	-3,01	0	-3,49	0
C	Mai 2011	-3,04	0	-1,88	0	-2,32	0	-2,60	0	-0,08	0	0,75	1	-3,99	0
	August 2011	-3,44	0	-2,01	0	-2,62	0	-2,98	0	-3,90	0	-3,16	0	-4,19	0
	Martie 2012	-4,11	0	-5,42	0	-1,21	0	-2,49	0	-5,32	0	-3,16	0	-8,08	0
	August 2012	-3,75	0	-1,6	0	-1,59	0	-2,43	0	-3,68	0	-1,69	0	-3,80	0
	Octombrie 2012	-4,28	0	-2,4	0	-3,34	0	-3,90	0	-3,58	0	-3,16	0	-6,10	0
M	Mai 2011	-4,85	0	-3,80	0	-10,2	0	-1,23	0	-0,67	0	0,78	1	-3,02	0
	August 2011	-4,69	0	-3,79	0	-2,57	0	-2,14	0	-4,58	0	-3,16	0	-3,67	0
	Martie 2012	-5,40	0	-6,55	0	-0,96	0	-2,84	0	-5,32	0	-3,16	0	-8,05	0
	August 2012	-5,55	0	-4,42	0	-4,72	0	-5,58	0	-4,58	0	-3,16	0	-6,19	0
	Octombrie 2012	-6,31	0	-4,37	0	-3,37	0	-4,74	0	-5,27	0	-3,16	0	-5,80	0

Tabel 5.4.3.2c. Indice de risc ecologic pentru metalele grele din sedimentele râului Olt

	Perioada	Cr	Cu	Zn	Cd	Hg	Pb	RI	Grade Hakanson
		E_f	E_f	E_f	E_f	E_f	E_f		Nivel de poluare
AM-PO	Mai 2011	1,32	4,27	0,89	37,1	181,3	1,34	226,29	**Risc ecologic moderat**
	August 2011	1,94	0,59	0,11	5,62	53,33	0,18	61,80	Risc ecologic mic
	Martie 2012	0,29	6,96	0,27	2,21	96,13	0,77	106,64	Risc ecologic mic
	August 2012	0,10	5,80	0,07	2,02	6,66	5,35	20,02	Risc ecologic mic
PO	Mai 2011	1,19	4,37	1,17	28,0	418,6	3,01	456,46	**Risc ecologic puternic**
	August 2011	0,31	1,52	0,20	1,87	6,66	0,58	11,17	Risc ecologic mic
	Martie 2012	0,27	6,94	0,54	0,97	6,66	0,02	15,42	Risc ecologic mic
	August 2012	0,19	7,36	0,97	1,76	10,66	0,87	21,83	Risc ecologic mic
	Octombrie 2012	0,39	4,58	0,69	8,77	7,41	0,66	22,52	Risc ecologic mic
C	Mai 2011	0,36	1,5	0,24	42,3	101,3	0,47	146,28	Risc ecologic mic
	August 2011	0,27	1,21	0,18	3	6,66	0,40	11,75	Risc ecologic mic
	Martie 2012	0,17	3,23	0,26	1,12	6,66	0,02	11,48	Risc ecologic mic
	August 2012	0,22	2,47	0,27	3,48	18,53	0,53	25,53	Risc ecologic mic
	Octombrie 2012	0,15	0,73	0,10	3,75	6,66	0,10	11,51	Risc ecologic mic
M	Mai 2011	0,10	0,00	0,63	28,1	103,3	0,92	133,12	Risc ecologic mic
	August 2011	0,11	1,26	0,33	1,87	6,66	0,58	10,84	Risc ecologic mic
	Martie 2012	0,07	3,84	0,20	1,12	6,66	0,02	11,94	Risc ecologic mic
	August 2012	0,06	0,28	0,03	1,87	6,66	0,10	9,02	Risc ecologic mic
	Octombrie 2012	0,03	0,72	0,05	1,16	6,66	0,13	8,78	Risc ecologic mic

Tabel 5.4.3.2d. Indice de poluare (PLI) pentru metalele grele din sedimentele râului Olt

Denumire proba	Perioada	PLI	Nivel de poluare
AM-PO	Mai 2011	0,97	**Nepoluat**
	August 2011	0,27	**Nepoluat**
	Martie 2012	0,33	**Nepoluat**
	August 2012	0,208	**Nepoluat**
PO	Mai 2011	1,19	**Poluat**
	August 2011	0,17	**Nepoluat**
	Martie 2012	0,13	**Nepoluat**
	August 2012	0,33	**Nepoluat**
	Octombrie 2012	0,35	**Nepoluat**
C	Mai 2011	0,41	**Nepoluat**
	August 2011	0,17	**Nepoluat**
	Martie 2012	0,08	**Nepoluat**
	August 2012	0,24	**Nepoluat**
	Octombrie 2012	0,11	**Nepoluat**
M	Mai 2011	0,16	**Nepoluat**
	August 2011	0,13	**Nepoluat**
	Martie 2012	0,06	**Nepoluat**
	August 2012	0,05	**Nepoluat**
	Octombrie 2012	0,06	**Nepoluat**

În tabelul 5.4.3.2e. este prezentată matricea de corelare dintre metalele grele determinate din sedimentele din râul Olt. Se observă o bună relaționare între Cu și Ni (r=0,9702), Cu și Cr (r=0,7388), Ni și Cr (r=0,7346), Zn și Ni (r=0,7826), Zn și Cu (r=0,7826), Hg și Ni (r=0,931), Hg și Cu (r=0,99085), Hg și Zn (r=0,8326), Pb și Cr (r=0,965), Pb și Hg (r=0,79078), Pb și Cu (r=0,74188), Pb și Ni (0,674387).

Tabel **5.4.3.2e. M**atricea de corelare dintre metale grele **di**n sedimentele din râul Olt

Metal	Cr	Ni	Cu	Zn	Cd	Hg	Pb
Cr	1						
Ni	**0,734645**	1					
Cu	**0,738844**	**0,970202**	1				
Zn	0,272594	**0,782674**	**0,782674**	1			
Cd	0,337043	0,290311	0,063951	-0,26222	1		
Hg	**0,756454**	**0,931058**	**0,990885**	**0,832696**	-0,03796	1	
Pb	**0,96563**	**0,674387**	**0,741884**	0,329607	0,082906	**0,790787**	1

CAPITOLUL 6.
MODELE DE TRANSFER ȘI TRANSLOCAȚIE

6.1. Procese de transfer în mediul înconjurător

Transferul difuziv are loc daca doua faze sunt in contact, punctul corespunzator celor doua concentrații tinzând totdeauna sa migreze catre starea de echilibru. Se poate demonstra ca traseul de migratie este delimitat de ecuatia de echilibru de masă. Deplasarea spre punctul (starea) de echilibru se face mai rapid la început, apoi mai încet pe masură ce sistemul se apropie de echilibru. De fapt, viteza este de obicei proporțională cu distanța de starea de echilibru.

Trasferul nedifuziv este posibil atunci când pot să apară alte mecanisme de transport care nu sunt dirijate de difuzie. De exemplu, am putea lua 1 m^3 de apă cu oxigenul respectiv de 0,5 moli și l-am putea transforma (converti) fizic în aer, forțându-l să se evapore, aceasta deteminând creșterea cantității de oxigen din aer. Acest transfer nedifuz sau "în vrac" sau 'în cascadă" se petrece cu o viteză care depinde de viteza de eliminare din faza de apă și nu este influențat de difuzie.

În mediul în care se evaporă oxigenul au loc multe procese difuze și nedifuzive care acționează simultan.

6.2. Flux, timpi de rezidență, persistență

În anumite medii cum ar fi lacurile, este bine să se determine un timp de rezidență (staționare) sau timp de retenție. Dacă un iaz are un volum de 1000 m^3 și suportă intrări și ieșiri de 2 m^3 /h, înseamnă că în medie apa stă în lac 500 h (adică 1000m^3/2 m^3/h).

Acest timp de reținere sau de staționare nu este timpul real în care o anumită parte din apă stă în iaz, de vreme ce numai o anumită cantitate de apă tranzitează o parte a iazului și stă acolo doar pentru puțin timp, iar altă cantitate poate fi reținută timp de câțiva ani. Cantitatea este utilă oricum deoarece asigură o înțelegere imediată a timpului necesar epurării conținutului. În mod evident un lac mare cu un timp de reținere îndelungat va fi decontaminat foarte lent. Comparația între timpul de reținere și timpul reacției chimice (ex. înjumătățire) arată dacă o substanță chimică poate fi eliminată dintr-un lac mai ales prin curgere sau reacție.

6.3. Medii reale și modelate

Dacă se încearcă descrierea comportamentului unui micropoluant organic într-un sistem cum ar fi un iaz, se poate constata rapid ca iazurile reale sunt foarte complexe. Sunt necesare eforturi considerabile pentru a măsura, analiza și descrie gradul de poluare a unui iaz, în urma carora rămân puține resurse pentru a descrie comportamentul micropoluantului.

Baughman și Lassiter (1978) [55] au propus ca substanțele chimice să fie evaluate în „medii de evaluare" care să aibă proprietăți imaginare, dar realiste cum ar fi volum, compoziție și temperatură. Se poate stabili ca *mediile modelate* să fie alcătuite din cateva faze omogene cu dimensiuni specificate cu temperatura și compoziție constante.

Mediile acvatice *modelate* au fost folosite pentru realizarea celebrului model de pionierat al Agenției de Protecție a Mediului din SUA EXAMS legat de evoluția substanțelor chimice din râuri și lacuri.

Un astfel de model de studiu este modelul MacKay [55], ce folosește *medii modelate* sau „unități de lume” pentru a explora comportamentul posibil al substanței chimice. În acest scop modelul generează unele ecuații care pot fi validate utilizând medii reale. Un ansamblu oarecum diferit de ecuații se dovedește astfel a fi convenabil pentru mediile reale, dar principiile fundamentale sunt aceleași.

6.4. Modelul MacKay de calcul al distribuției substanțelor chimice în compartimente de mediu

Pentru studiul distribuției substanțelor chimice în diferite matrici de mediu este necesară și o descriere calitativă a tipurilor de matrici, subliniind câteva din cele mai importante proprietăți ale acestora. În acest sens, este util să se pună laolaltă mediile ”*modelate*” care ar putea fi folosite ulterior la calcule. Putem avea în vedere de exemplu o suprafață de 1km/1km cuprinzând aerul, apa, solurile și sedimentele respective. Acestor medii le pot fi atribuite volumele și proprietățile tipice, deși pur ilustrative, și care, la rândul lor vor necesită desigur unele modificări dacă urmează a fi tratată evoluția chimică dintr-o anume regiune[55].

Este convenabil să se determine două *modele*. Primul este considerat sistemul simplu cu patru compartimente ușor de înțeles, care prezintă principiile generale aplicate în calculele multimedia. Al doilea este considerat un sistem mai complex, cu opt compartimente, mai reprezentativ pentru mediile reale și în mod corespunzător necesitând mai multe date și calcule mai sofisticate.

Aceste medii sunt redate în fig. 6.1. pentru o mai bună înțelegere a acestor medii sau “unitatea de lume”.

6.4.1. Fugacitatea

În anul 1901 G.N.Lewis a introdus noțiunea de “fugacitate”, avand unități de presiune și simbolizată cu litera “f”. Noțiunea de fugacitate descrie tendința de trecere a unei substanțe chimice dintr-o fază în alta atunci când acestea sunt în contact. Este identică cu noțiunea de presiune parțială de la gazele ideale și este legată logaritmic de potențialul chimic, deci variază liniar sau neliniar cu concentrația. La presiuni parțiale scăzute în condiții ideale fugacitatea este egală cu presiunea partial (tabel 6.4.1.2) .

Tabel 6.4.1.2. Definirea capacităților de fugacitate

Compartimentul	Definitie Z (mol/m^3 Pa)
Aer	1/RT; R=8,314 Pa m^3/mol K;T=Temp (K)
Apă	1/H sau C_S/P_S C_S = solubilitatea apoasa (mol/m^3) P_S = presiune vapori (Pa) H = constanta legii Henry (Pa m^3/mol)
Solid sorbant (ex : sol, sediment, particule)	$K_P \rho_S /H$ K_P=coef.partitie (L/kg) ρ_S = densitatea (kg/L)
Biotă	$K_B \rho_B /H$ K_B=factor bioconcentrare (L/kg) ρ_B = densitatea (kg/L)
Solut pur	$1/P_S$ v ; v=volumul molar de solut(m^3/mol)

6.5. Transferul substanțelor organoclorurate în factorii de mediu (apă, sediment, biotă) în secțiunile Băbeni-Marcea și Cremenari de pe râul Olt

Secțiunile studiate în acest capitol sunt situate în aval de platforma industrială Râmnicu Vâlcea, secțiunea Cremenari este situată la aprox. 8 - 10 km de paltformă, în timp ce secțiunea Băbeni-Marcea este situată la aprox. 12 km de secțiunea Cremenari.

Pornind de la valorile măsurate pentru aceste substanțe poluante în factorul de mediu "apă" s-a realizat modelarea transferului acestor poluanți periculoși în mediile "sediment", "biotă" și "aer". Desigur, pentru validarea acestei modelări au fost avute în vedere valorile obținute pentru factorul "sediment", întrucât aceste tipuri de probe au putut fi lucrate ca probe reale, în laborator. În cele ce urmează sunt prezentate punctual, pentru fiecare punct de prelevare avut în studiu, rezultatele obținute și concluziile reliefate.

În urma analizei rezultatelor modelării compușilor organoclorurați studiați putem sintetiza următoarele concluzii generale:

- Modelul bazat pe „fugacitate" aplicat a generat valori indicative realistice pentru compartimentele de mediu de interes, respectiv, aer, sediment, biota;
- valorile modelate obținute pentru compartimentul „sediment" sunt comparabile și compatibile cu valorile obținute prin măsurători analitice, fapt ce oferă rapid un indiciu privind nivelul de poluare cu poluantul respectiv în compartimentul de mediu studiat;
- modelarea a reliefat foarte clar tendința de transfer în comparimentul „aer" a acestor poluanți, cunoscuți de fapt că sunt compuși volatili;
- totuși, pe baza modelării se observă un transfer semnificativ al acestor poluanți în compartimentul „biotă", în cantități care pot genera pe termen mediu și lung riscuri pentru sănătatea umană prin preluarea în cadrul lanțului trofic, fapt care la prima vedere și într-o primă evaluare a riscului pus de acești poluanți pentru locuitorii din zonă poate să treacă neobservat;
- deși gradul de eroare al valorilor modelate obținute a fost ușor crescut datorită considerații apei ca fiind staționară și nu curgătoare, aplicarea modelului de transfer se dovedește un instrument util în estimarea rapidă a nivelului de poluare mediu cu poluantii analizați, fără realizarea unor determinări analitice costisitoare în termeni de timp și bani;
- modelarea și-a atins scopul, furnizând rapid și cu un număr de valori primare redus (2-3 masuratori analitice) „amprenta poluării", adică indicii concludente pentru o evaluare de risc rapidă care să stea la baza unor concluzii privind acțiuni/măsuri preventive viitoare pentru zona studiată.

CAPITOLUL 7.
METODE DE DISTRUGERE A SUBSTANȚELOR PRIORITAR PERICULOASE

7.1. Sonochimia

În literatura de specialitate termenul de sonochimie este utilizat atât pentru a descrie efectele ultrasunetelor în reacții, dar și în procesele chimice [57]. Termenul de sonochimie descrie efectul iradierii ultraacustice atât asupra reacțiilor cât și a proceselor chimice.

Sonochimia poate fi considerată un fenomen care conduce la îmbunătățirea activității, selectivității și/sau la diversificarea speciilor în cadrul reacțiilor chimice, asemănător încălzirii, din cadrul proceselor termochimice, sau a creșterii presiunii, din cadrul proceselor piezochimice.

7.1.1. Colapsul cavitațional

Cercetările privind utilizarea ultrasunetelor în protecţia mediului au căpătat o atenţie considerabilă, majoritatea investigaţilor având în vedere efectele datorate condiţiilor extreme din timpul colapsului cavitaţional, care contribuie la distrugerea poluanţilor chimici şi biologici din ape. Tehnologiile de oxidare avansată indică faptul că procedeele de tratare cu ultrasunete pot fi aplicate pentru îndepărtarea poluanţilor din ape, dar, consumul ridicat de energie le face neeconomice sau nefezabile din punct de vedere tehnic, dacă sunt utilizate singure. Cele mai avansate cercetări din domeniul sonochimiei mediului indică cuplarea procedeelor de degradare ultrasonică cu procese de tratare şi epurare cum ar fi electrochimia, fotochimia sau agenţii oxidanţi şi catalitici [59-61].

În general, cele mai multe studii în domeniul sonochimiei mediului au adoptat modelul "hot spot" pentru a explica rezultatele experimentale. Prin prisma acestei teorii reacţiile sonochimice sunt eterogene iar procesele care au loc datorită speciilor reactive şi căldurii formate au loc într-un "microreactor", care înglobează trei zone: cavitatea ultrasonică, interfaţa gaz-lichid şi lichidul din imediata apropiere a interfeţei (Figura 7.1.) [62].

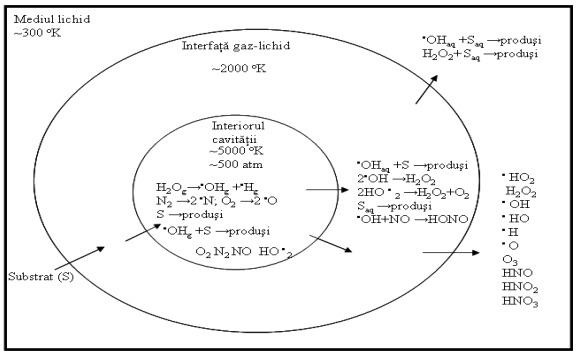

Figura 7.1. Zonele de reacţie şi produşii de reacţie din timpul fenomenului de cavitaţie

7.1.2. Tratarea apelor prin precedee sonochimice

Mecanismul şi compuşii intermediari de degradare depind de condiţiile experimentale şi procesul de oxidare ales. În general, se consideră că au loc următorii paşi distincţi în procesele sonochimice de depoluare a apelor: oxidare prin radicali hidroxil, descompunere pirolitică şi prin combustie şi în final, condiţiile de oxidare supercritică ale apei.

Pre-sonoliza îmbunătăţeşte semnificativ alte procese de epurare a apelor cum ar fi tratarea fotochimică sau biologică. Pre-sonoliza iniţiază formarea câtorva intermediari care sunt mult mai uşor degradabili prin alte procedee de epurare, totuşi în unele situaţii a fost indicată o creştere temporară a toxicităţii urmată apoi de o descreştere [70-71]. Procesul de evoluţie în timp a cavităţii acustice impune o mişcare a particulelor din mediul lichid accelerând transferul de masă din bioreactoare astfel încât poluantul intră în contact cu partea activă a enzimei într-un interval mai scurt îmbunătăţind indirect epurarea microbiologică [72].

7.1.3. Aplicaţii ale sonochimiei în depoluarea apelor uzate

7.1.3.1. Benzenul şi compuşi ai benzenului

Prin sonoliza benzenului, 100 μM, la 200 kGz, Okuno şi colaboratorii au reuşit degradarea completă a benzenului în 30 de minute [74].

Sonodegradarea benzenului şi a etilbenzenului urmează cinetica unor reacţii de ordinul unu la care viteza de reacţie variază în funcţie de concentraţia iniţială a substratului. În tabelul 7.1.3.1 sunt indicate asemenea valori în condiţiile în care procesul are loc într-o baie de ultrasonare ce funcţionează simultan la 28, 45 şi 100 kHz.

În urma sonodegradării etilbezenului au fost identificaţi următorii produşi de reacţie: benzen, toluen, stiren, fenilacetat, propilbenzen, cumen, benzaldehidă, acetofenonă, difenilmetan şi benzil.

Tabel 7.1.3.1. Constantele vitezelor de reacţie pentru clorbenzen şi a etilenbenzen într-o baie de ultrasonare ce funcţionează simultan la 28, 45 şi 100 kHz

Concentraţia / Substratul	50 ppm	100 ppm	150 ppm	200 ppm
	Constanta vitezei de reacţie de ordinul unu, min^{-1}.			
Benzen	0,0146	0,0076	0,0072	0,0056
Etilbenzen	0,0137	0,0115	-	0,0082

7.1.3.2. Clorbenzenul şi compuşii halogenaţi ai benzenului

Clorbenzenul este sonodegradat, în principal, termic în interiorul cavităţii, atacul radicalilor hidroxil la interfaţa cavitate-lichid şi în imediata vecinătate a cavităţii joacă un rol minor fiind mai bine evidenţiat la concentraţii mici. Dispariţia clorbenzenului are loc concomitent cu apariţia ionilor de clor în masa de reacţie ca urmare a scindării legăturii dintre carbon şi clor. Acest tip de scindare predomină deoarece energia necesară ruperii acestei legături, 400 kJ/mol, este inferioară energiei necesare ruperii altor tipuri de legături, de exemplu legătura C-H, care necesită 463 kJ/mol. Prezenţa clorbenzenului nu afectează generarea de H_2O_2 prin sonoliză în timp ce apariţia radicalilor NO_2^- şi NO_3^- este oarecum împiedicată prin inhibarea reacţiilor dintre azot şi radicalii formaţi. Mai mult, culoarea brună a compuşilor apăruţi în timpul sonolizei s-ar datora funinginei formate în timpul pirolizei clorbenzenului [75-76].

7.1.3.3. Hidrocarburi alifatice clorurate

Reactivitatea sonochimică a hidrocarburilor alifatice aromate în soluţii apoase este într-o strânsă dependenţă de volatilitatea şi solubilitatea acestora în apă, sunt proprietăţi care influenţează, într-un fel sau altul, concentrarea acestora în interiorul cavităţi, unde au loc procesele de descompunere termică sau combustie. Pentru această categorie de compuşi, radicalii $OH^{\bullet}$, generaţi la interfaţa cavitate-lichid, joacă un rol mai puţin important în precesele de descompunere. Prezenţa mai multor compuşi organici volatili afectează în proporţii mai mici sau mai mari sonodegradarea fiecăruia în parte.

7.1.3.4. Alţi compuşi organici

Iradierea ultraacustică la frecvență joasă (38±1 kHz) este capabilă să denocivizeze apele cu conținut de eter ββ'diclordiizopropilic [84].

Eterul ββ' este un coprodus indezirabil (3÷5 %) în procesul de fabricaţie industrială a propilen oxidului şi epiclorhidrinei prin metoda clorhidrinării propilenei, fiind utilizat ca solvent, extractant şi nematocid în industria chimică.

În cadrul unui program de studiere a substanţelor cancerigene şi periculoase Departamentul Statelor Unite pentru sănatate populaţiei consideră eterul ββ'stabil în mediul apos şi nebiodegradabil în apa râurilor [85].

7.1.3.4.1. Experimentări pe soluţii apoase cu conținut de eter ββ'diclordiizopropilic

Descompunerea eterului ββ' a fost realizată cu ajutorul unei băi de ultrasunete tip CFT:IUS 30, 38±1 kHz, temperatura de lucru fiind de 25 ºC ±5ºC.

Analizele TOC şi CCO-Cr, Tabelul 8.1.3.4.1., au indicat faptul că eterul ββ' nu a fost mineralizat complet la CO_2 şi H_2O_2, fiind transformat în alţi compuşi de natură organică. După 40 de minute de iradiere acustică cantitatea de carbon prezentă iniţial în soluţie a fost îndepărtată în proporţie de aproape 85 % pentru primul caz şi aproximativ 60 % pentru cel de-al doilea.

Tabel 7.1.3.4.1.Evoluția CCO-Cr pentru situația in care nu se barbotează aer, dupa 35 de minute, şi pentru situația cu barbotare de aer, 45 de minute

	Probă barbotată	**Probă nebarbotată**
CCO-Cr Inițial	1250 mg/L	1250 mg/L
CCO-Cr Final	58 mg/L	173 mg/L

7.1.3.4.2. Experimentări pe ape uzate reale

Pentru realizarea experimentelor s-a utilizat apă uzată rezultată de la Faza de Distilare a Secției Propenoxid, SC Oltchim SA.

Experimentele s-au efectuat în două repetiții, durata experimentelor fiind de 90 de minute. Apele uzate au fost supuse tratării cu ultrasunete timp de 15', 20', 40', 60' și 90'.

O cantitate de 200 mL apă uzată a fost introdusă în cuva băii de ultrasonare (CFT:IUS 30, 38±1 kHz), iar pentru alimentarea cu oxigen, în calitate de agent oxidant la descompunerea compușilor organici, s-a optat pentru difuzia naturală de-a lungul masei de lichid prezente în vasul de reacție.

Din experimentele de sonotratare (Fig. 7.1.3.4a. și 7.1.3.4b.), după 90 de min., se obsevă pentru CCO-Cr randamente de îndepărtare de 32% respectiv 44,8%, pentru Propenoxid randamente de îndepărtare de 88,7% respectiv 89,3%, pentru 1,2 Diclorpropan se observă randamente de îndepărtare de 91,7% și 92%, iar pentru eterul ββ' randamente de îndepărtare de 86,6% și 92,5%.

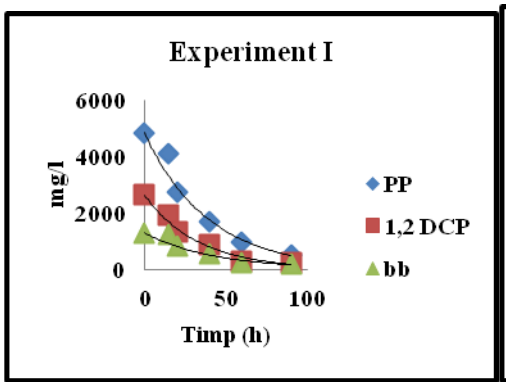

Fig. 7.1.3.4a. Evoluția în timp a indicatorilor Propenoxid,1,2 Diclorpropan și eter ββ'

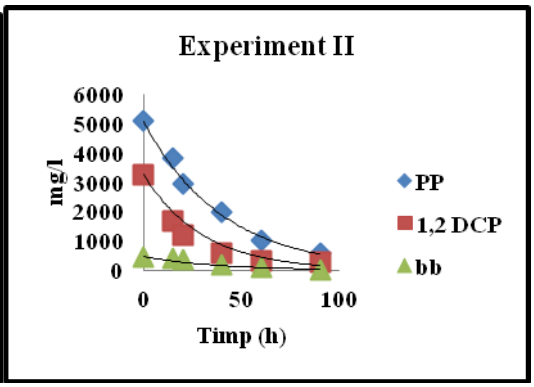

Fig. 7.1.3.4b. Evoluția în timp a indicatorilor Propenoxid, 1,2 Diclorpropan și eter ββ'

7.2. Biodegradarea compușilor organici halogenați

7.2.1. Mecanismul biodegradării

Biodegradarea este procesul în care un compus organic este modificat structural prin reacţii enzimatice. Intermediarii sau produşii finali formaţi, suferă o schimbare a proprietăţiilor fizice sau chimice, devenind astfel mai mult sau mai puțin toxici. Procesul de bioconversie poate fi complet sau incomplet.

În primul caz, compusul organic este metabolizat la produşi finali anorganici, reacţie care este denumită *mineralizare.* În cazul în care reacţia de conversie este incompletă, este vorba de o *transformare.*

$$C_2H_2OCl_2 \xrightarrow{\text{mineralizare}} CO_2 + H_2O + HCl$$

$$C_2H_2OCl_2 \xrightarrow{\text{transformare}} CO_2 + H_2O + HCl + (CHOCl)$$

7.2.1.1. Caracteristicile substituienţilor halogenați

Prezenţa substituenţilor halogeni contribuie cu două aspecte la metabolismul hidrocarburilor alifatice şi aromatice:

I – enzimele catabolice completează efectele sterice inductiv negative (-I) ale atomilor de halogen.

II – într-un anumit stadiu de degradare este necesară îndepărtarea atomului de halogen.

7.2.1.2. Limite de biodegradabilitate

În pofida demonstrării în laborator a biodegradabilităţii unui număr de compuşi cloruraţi [92-94], mulţi dintre aceşti compuşi nu sunt rapid metabolizaţi în sol şi apă. Persistenţa lor poate fi atribuită factorilor chimici, fizici şi de mediu.

Condiţii optime de mediu există pentru biodegradarea fiecărui compus organic. Sunt de importanţă decisivă *prezenţa factorilor de creştere, temperaturi favorabile, activitatea apei şi a pH-ului, concentraţia compusului şi prezenţa unui acceptor de electroni* adecvat.

7.2.2. Biodegradarea compuşilor cloruraţi alifatici

Multe din cercetările asupra biodegradabilităţii compuşilor alifatici cloruraţi au fost orientate asupra hidrocarburilor clorurate C1 şi C2 (Tabel 7.2.2.).

Acești compuşi constituie o pondere importantă a poluanţilor de mediu cunoscuţi.

Tabel 7.2.2. Degradarea hidrocarburilor clorurate C1 şi C2 de către microorganisme [98]

Compusul	Condiţii	
	Anaerobe	Aerobe
Diclormetan	n.d.	+
Triclormetan	+	-
Tetraclometan	+	n.d.
1,2 Dicloretan	+	+
1,1,1 Tricloretan	+	-
1,1,2,2 Tetracloretan	+	n.d.
Tricloretilenă	+	-
Tetracloretilenă	+	-

\+ degradat sau transformat

\- nu s-a observat degradare

n.d. - nedeterminat

7.2.2.1. Condiţii anaerobe

Primul pas în degradarea hidrocarburilor alifatice clorurate, este declorurarea. Aceasta se presupune a fi o declorurare reductivă cu electronii necesari, obţinuţi din reducerea compusului organic [99].

Dehalogenarea reductivă a fost raportată ca fiind responsabilă pentru degradarea următorilor compuşi: cloroform, tetraclorură de carbon, 1,2 – dicloretan, 1,1,1 tricloretan, 1,1,2,2 tetracloretan, tricloretilenă şi tetracloretilenă în condiţii metanogene cu adaos de acetat ca principală sursă de carbon [100].

Testarea degradării s-a făcut pe cloroform şi tetraclorură de carbon. Măsurătorile de carbon C– 14 au indicat că aceşti compuşi au fost oxidaţi aproape complet la bioxid de carbon de către populaţia metanogenă.

Experimentările descrise au avut rezultate bune în prezenţa unei surse de carbon în concentraţie mult mai mare decât în compusul studiat.

7.2.2.2. Condiţii aerobe

În prezenţa oxigenului molecular doar câteva hidrocarburi alifatice clorurate sunt biodegradabile.

Rittmann şi Mc Carty [104] şi Klecka [105] au observat degradarea diclormetanului de către un amestec de populaţie microbiană. În studii mai detaliate cu bacterii izolate care cresc pe diclormetan ca unică sursă de carbon şi energie, s-a clarificat mai bine calea de degradare [106]. Atât *Hypomicrobium DM2* cât şi *Pseudomonas specia DM1* s-a observat că au transformat diclormetanul prin reacţia de substituţie nucleofilă cu o halidohidrolază la monoclormetanol. Acest intermediar ar putea apoi fi descompus spontan la formaldehidă care este asimilată prin calea serină. Într-un studiu al lui La Pat – Polasko [107] s-a găsit că diclormetanul ar putea fi degradat preferenţial pe acetat de către *Pseudomonas specia LP*.

7.2.3. Biodegradabilitatea compuşilor aromatici cloruraţi

Substituţia cu halogen în hidrocarburile aromatice, conduce la compuşi care în general sunt mai puţin susceptibili la degradare microbiană. Cu toate acestea, s-a observat degradarea microbiană a hidrocarburilor aromatice halogenate şi au fost izolate microorganisme capabile să se dezvolte pe un număr din aceşti compuşi. Gibson şi Subramanian [110] sugerează că reacţiile catabolice pot avea loc prin două tipuri de mecanisme:

I - tipul cometabolic al procesului

II - prin procesul de mineralizare obişnuită.

În Tabelul 7.2.3 sunt prezentaţi câţiva compuşi cloruraţi monoaromatici împreună cu potenţialul lor de degradare de către microorganisme.

Tabel 7.2.3 Degradarea hidrocarburilor aromatice clorurate de către microorganisme

Compus	Condiţii	
	Anaerobe	Aerobe
Clorbenzen	n.d.	+
1,2-,1,3-,1,4– Diclorbenzen	-	+
1,2,3-,1,3,5–Triclorbenzen	n.d.	+
1,2,4-Triclorbenzen	+	+
2-,4- Clorbenzen	n.d.	+
3- Clorbenzoat	+	+
2,4-,3,4-,3,5- Diclorbenzen	n.d.	+
2-,3-,4- Clorfenol	+	+
2,3-,2,5-,2,6- Diclorfenol	-	+
2,4-,3,4-,3,5- Diclorfenol	+	+
2,4,5-,2,4,6- Triclorfenol	-	+
Pentaclorfenol	-	+
3-Clortoluen	n.d.	+

7.2.3.1 Condiţii anaerobe

În afara declorurării, procesul de degradare a compuşilor aromatici cloruraţi mai necesită o etapă de rupere a ciclului aromatic. În condiţii aerobe această rupere este precedată de o hidroxilare în care oxigenul molecular este încorporat prin intermediul unei oxigenaze. Bacteriile anaerobe nu pot realiza reacţii de oxigenare. De aceea sunt forţate să folosească diferite sisteme enzimatice pentru ruperea ciclului.

În condiţii anaerobe ciclurile nehalogenate sunt dearomatizate primele. Ruperea ciclului apare ulterior printr-o etapă hidrolitică [111]. Cerinţa de bază pentru ruperea ciclului în condiţii anaerobe, este totuşi prezenţa oxigenului într-un substituent de pe ciclu.

7.2.3.2 Condiţii aerobe

Formarea catehinelor

Majoritatea hidrocarburilor monoaromatice clorurate care au fost examinate până acum sunt degradate de microorganisme care lasă legătura C-Cl intactă până la formarea clorcatehinelor cu sau fără o grupare adiţională carboxil sau fenol ca substituent, pot fi transformaţi în clorcatehine prin diferite etape de către diferite enzime.

Ruperea ciclului

Clorcatecholii pot suferi rupere orto și meta, care este realizată prin reacții catalizate de dioxigenază, reacții în care ambii atomi de oxigen molecular sunt incorporați.

Izolarea bacteriilor capabile să folosească clorbenzenul și 1,2- și 1,4-diclorbenzenul, 1,2,4-triclorbenzenul ca unică sursă de carbon și energie [123], indică faptul că trebuie să existe o cale de degradare care conduce la mineralizarea totală a acestor compuși.

Rezistența compușilor aromatici halogenați la degradarea microbiană *este dependantă de numărul și poziția atomilor de halogen în ciclu* [124]. O creștere a numărului de atomi de halogeni în ciclu, ar avea ca rezultat o rezistență mai mare la atacul microbian. Totuși s-a găsit că pesticidele pe bază de pentaclorfenol utilizate pe cale largă, sunt utilizate ca unică sursă de carbon și energie de câteva bacterii [125-126].

7.2.4. Experimentări în bioreactoare batch în sistem discontinuu pentru stabilirea dinamicii biodegradării unor substanţe prioritar periculoase de tipul compuşi organocloruraţi

Pentru domeniul protecţiei şi epurării apelor nu este suficient ca o substanţă impurificatoare să poată fi descompusă cu o viteză oarecare, este necesar ca ea să poată fi descompusă de către microorganisme în timp util (de exemplu în timpul trecerii prin instalaţia de epurare biologică).

7.2.4.1.Experimente de biodegradare pe soluţii apoase sintetice cu conţinut de eter ββ’ diclordiizopropilic, 1,2 diclorpropan şi 1,2 dicloretan [127]

Experimentările au fost realizate în bioreactoare pilot de laborator, alimentate în regim discontinuu şi s-au desfăşurat în următoarele faze :

- adaptarea nămolului biologic
- experimentări în bireactor batch pentru identificarea cineticii de proces.

7.2.4.1.1. Prelucrare prin modelare matematică a datelor experimentale

Din rezultatele analizelor (Fig. 7.2.4.1a. – 7.2.4.1c.) se observă un randament de îndepărtare a eter ββ diclordiizopropilic de 99,0% pentru primul batch şi 99,8% pentru cel de-al doilea batch. În îndepărtarea CCO-Cr-lui s-a obținut un randament de 82% după un timp de contact de 8h, în timp ce CBO5 se îndepărtează după 5h de contact cu run andament de 90%. Viteza specifică maximă de îndepărtare a CCO-Cr este la Batch 1 de 9,21 mgO_2 CCO-Cr/g.n.s.u.h., viteză destul de înaltă, dacă se raportează la viteza specifică de degradare a CCO-Cr în apele uzate orăşeneşti 14 –18 mgO_2 CCO-C/g.n.s.u.h.

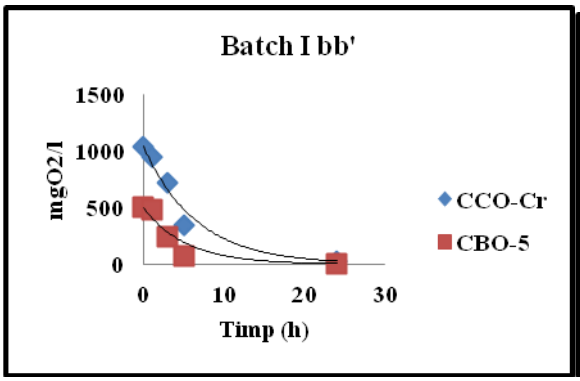

Fig. 7.2.4.1a. Evoluția în timp a CCO-Cr şi CBO-5 pentru BATCH I eter ββ'

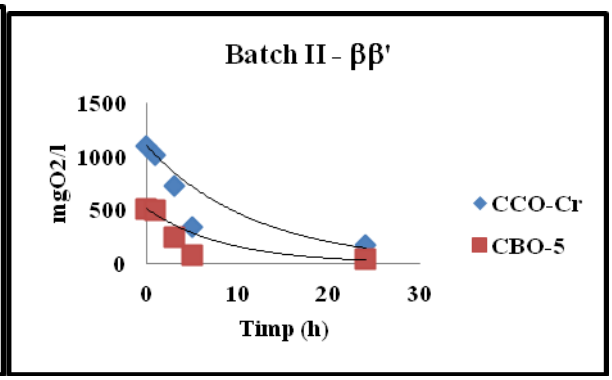

Fig. 7.2.4.1b.Evoluția în timp a CCO-Cr şi CBO-5 pentru BATCH II eter ββ'

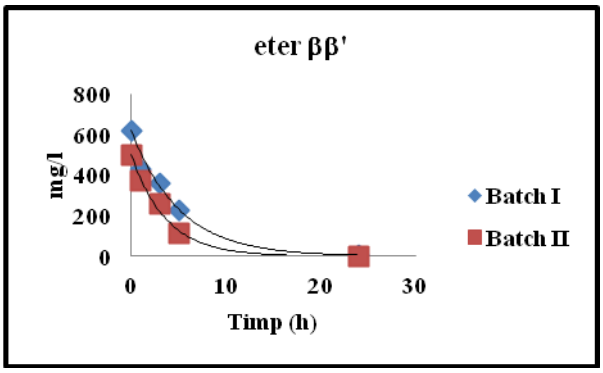

Fig. 7.2.4.1c. Evoluția în timp a eter ββ' - BATCH I şi BATCH II

Bidegradabilitatea 1,2 Diclorpropanului a fost testată în trei experimente batch. Primele două experimente au fost conduse fără ajustarea pH-ului iar ultimul cu ajustarea acestuia. Procesul de biodegradare este destul de lent. După 12 h de contact se obţine un randament de îndepărtare CCO-Cr de 80% şi după 15 h de contact CBO_5-ul se îndepărtează cu rendamente de 90%. Vitezele specifice maxime de îndepărtare a substratului sunt de 2,38 mgO_2CCO-Cr/g.n.s.u.h. şi 0,834 mgO_2 CBO_5/g.n.s.u.h. (Fig. 7.2.4.1d.)

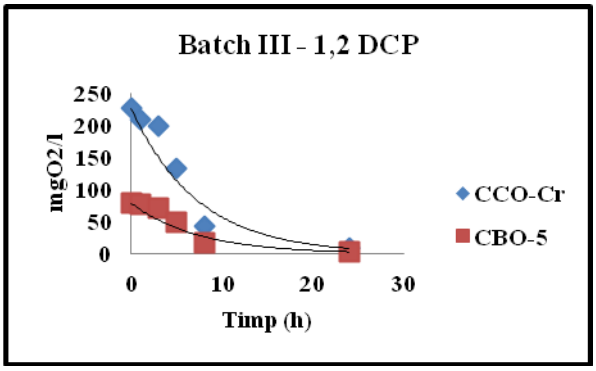

Fig. 7.2.4.1d. Evoluţia în timp a CCO-Cr şi CBO-5 pentru BATCH III – 1,2 Diclorpropan (1,2 DCP)

1,2 Dicloretanul este mai puţin biodegradabil decât eterul ββ diclordiizopropilic. Randamentele de îndepărtare ale CCO-Cr-ului sunt de 75% după 10-12h de contact şi ale CBO-5 de 75-80% după 8-12 h de contact. Vitezele specifice maxime de îndepărtare sunt de numai de 2,33–3,98 mgO_2 CCO-Cr/g.n.s.u.h respectiv 2,36–1,43mg O_2CBO_5/g.n.s.u.h. (Fig. 7.2.4.1e.).

Concluzia analizei parametrilor cinetici care descriu dinamica procesului de biodegradare a celor trei substanţe testate : eter ββ diclordiizopropilic, 1,2 Dicloretan şi 1,2 Diclorpropan, este că toate substanţele pot fi apreciate ca fiind biodegradabile, condiţia de bază fiind adaptarea nămolului biologic la substrat şi conducerea procesului de biodegradare cu controlul permanent al pH-ului la 1,2 Diclorpropan şi 1,2 Dicloretan.

În ceea ce priveşte gradul de biodegradabilitate a compuşilor testaţi, aceştia pot fi clasificaţi după potenţialul de biodegradabilitate astfel: eter ββ diclordiizopropilic, 1,2 Dicloretan, 1,2 Diclorpropan.

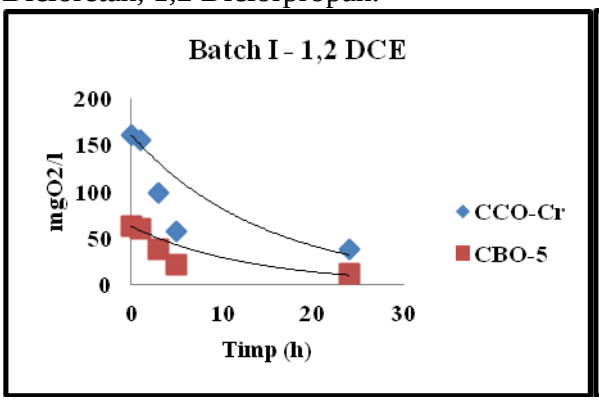

Fig. 7.2.4.1e. Evoluţia în timp a CCO-Cr şi CBO-5 pentru BATCH I – 1,2 Dicloretan (1,2 DCE)

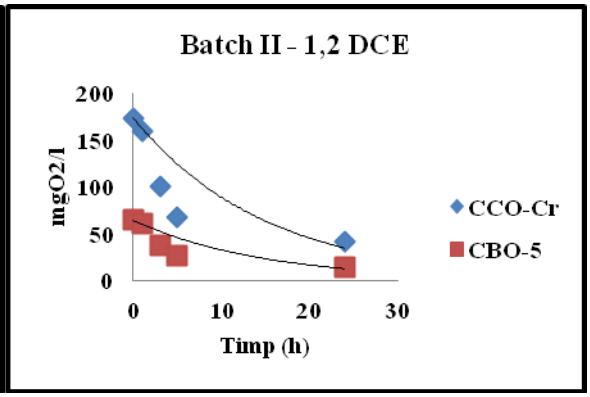

Fig. 7.2.4.1f. Evoluţia în timp a CCO-Cr şi CBO-5 pentru BATCH II – 1,2 Dicloretan (1,2 DCE)

7.2.4.2.Experimente de biodegradare pe soluţii apoase sintetice cu conţinut de tricloretilenă şi percloretilenă [128]

Adaptarea nămolului activ în prima perioadă de experimentare s-a realizat treptat, prin alimentarea bioreactoarelor cu apă de alimentare (apă menajeră) cu conţinut de Tricloretilenă şi Percloretilenă în rapoarte descrescătoare de diluţie, astfel încât în ultimele 5 zile ale experimentului apa de alimentare a conţinut (0,3 g/L Tricloretilenă şi 0,05 g/L Percloretilenă).

Analiza procesului de adaptare s-a urmărit prin îndepărtarea încărcării organice exprimată prin CCO-Cr (analiza zilnică) şi urmărirea prin analize microscopice zilnice a dinamicii biocenozei.

După terminarea fazei de adaptare, nămolul biologic a fost utilizat pentru realizarea experimentelor în bioreactoare batch, în scopul descrierii dinamicii procesului de biodegradare.

7.2.4.2.1. Experimente batch –tricloretilenă

Experimentele batch s-au efectuat în trei repetiţii B1, B2 si B3, în acelaşi vas în care a fost realizată adaptarea nămolului. Durata experimentelor a fost de 24 ore.

Din rezultatele prezentate în Fig. 7.2.4.2.1a. - 7.2.4.2.1c., se observă un randament de îndepărtare a Tricloretilenei prin biodegradare de 65%, ţinându-se cont de rezultatele experimentelor de stripare pentru TCE (h=35% prin stripare). Din datele obţinute se observă randamente de epurare biologică exprimate în CCO-Cr cuprinse între 74,4 și 82,1%, iar cele exprimate în CBO_5 intre 70,8 și 80,1% .

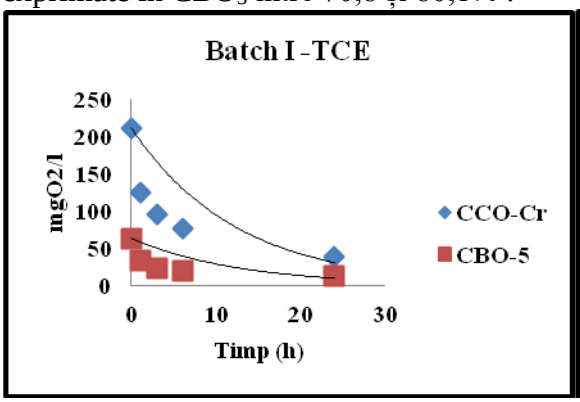

Fig. 7.2.4.2.1a. Evoluția în timp a CCO-Cr şi CBO-5 pentru BATCH I – Tricloretilenă (TCE)

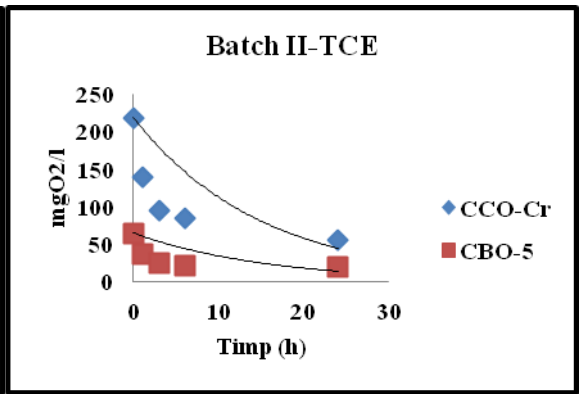

Fig. 7.2.4.2.1b. Evoluția în timp a CCO-Cr şi CBO-5 pentru BATCH II – Tricloretilenă (TCE)

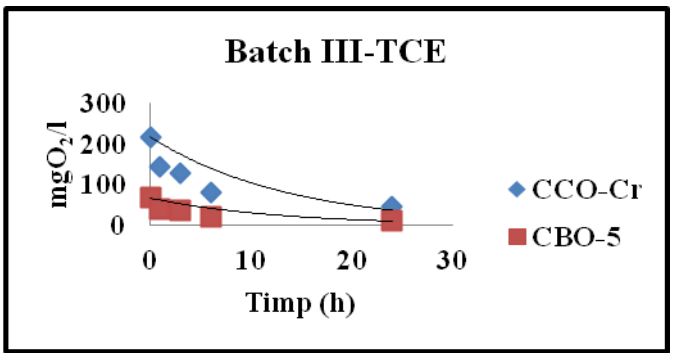

Fig. 7.2.4.2.1c. Evoluția în timp a CCO-Cr şi CBO-5 pentru BATCH III – Tricloretilenă (TCE)

7.2.4.2.2. Experimente batch - percloretilenă

În urma experimenteleor de biodegradare pentru Percloretilenă prezentate în Fig. 7.2.4.2.2a. - 7.2.4.2.2c., s-au obținut randamente de epurare biologică exprimate în CCO-Cr cuprinse între 72,5 și 84,7%, iar cele exprimate în CBO_5 între 76,1 și 80,0%. Din rezultatele analizelor se observă un randament de îndepărtare a Percloretilenei prin biodegradare de 70%, tinându-se cont de rezultatele experimentelor de stripare pentru PCE (η=30% prin stripare).

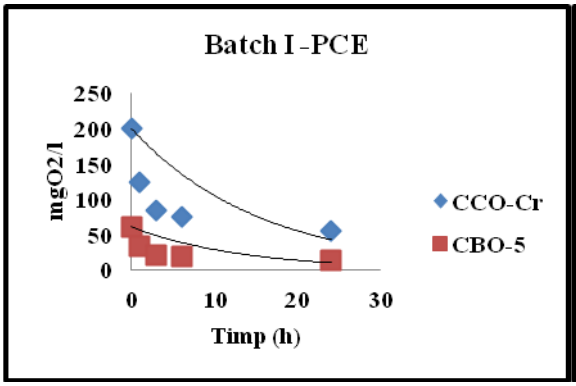

Fig. 7.2.4.2.2a. Evoluția în timp a CCO-Cr şi CBO-5 pentru BATCH I – Percloretilenă (PCE)

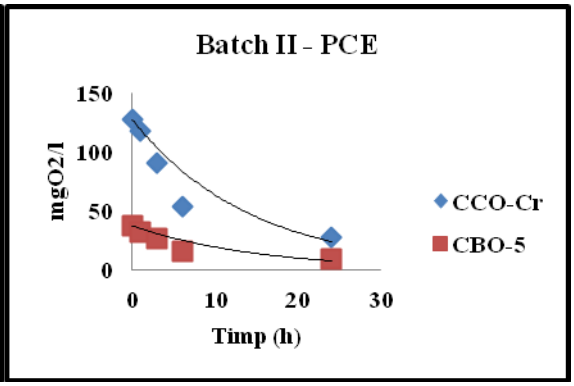

Fig. 7.2.4.2.2b. Evoluția în timp a CCO-Cr şi CBO-5 pentru BATCH II – Percloretilenă (PCE)

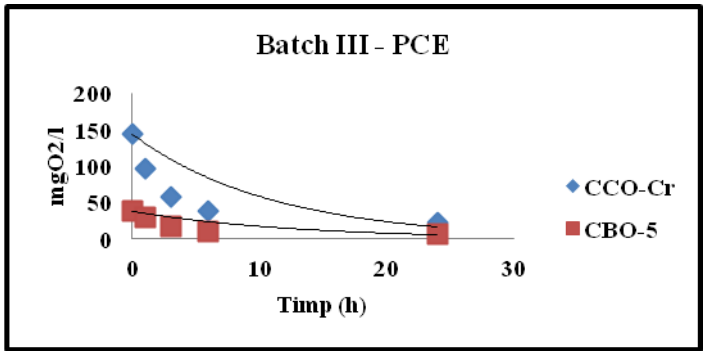

Fig. 7.2.4.2.2c. Evoluția în timp a CCO-Cr şi CBO-5 pentru BATCH III – Percloretilenă (PCE)

7.2.4.3. Experimente de biodegradare pe soluţii apoase sintetice cu conţinut de 1,2,4 triclorbenzen şi hexaclorbutadienă [129]

Experimentările au fost realizate în bioreactoare pilot de laborator alimentate în regim discontinuu.

Adaptarea nămolului activ în prima perioadă de experimentare s-a realizat treptat, prin alimentarea bioreactoarelor cu apă de alimentare (apă menajeră) cu conţinut de 1,2,4 triclorbenzen (0,015 g/L, solubilitatea faţă de apă de 0,0346 g/L) şi hexaclorbutadiena (0,003 g/L, solubilitatea faţă de apă de 0,0032 g/L).

7.2.4.3.1. Experimente batch – 1,2,4-triclorbenzen

Din datele prezentate în Fig. 7.2.4.3.1a. - 7.2.4.3.1c., se observă randamente de epurare biologică exprimate în CCO-Cr cuprinse intre 79,1 și 94,3%, iar cele exprimate în CBO_5 între 85,6 și 94,8%.

Din rezultatele analizelor cromatografice se observă un randament de îndepărtare a 1,2,4-Triclorbenzen prin adsorbtie pe namol și biodegradare, de 90%, tinându-se cont de rezultatele experimentelor de stripare, (η=10%).

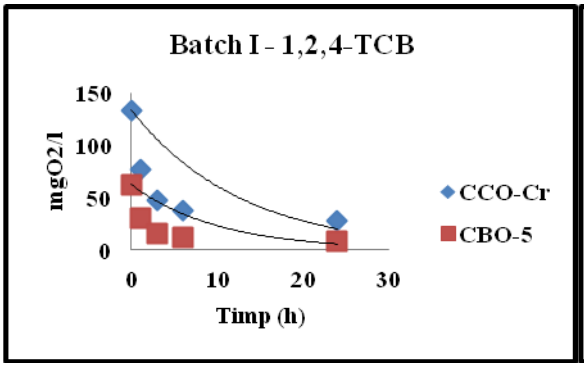

Fig. 7.2.4.3.1a. Evoluția în timp a CCO-Cr și CBO-5 pentru BATCH I – 1,2,4-Triclorbenzen (TCB)

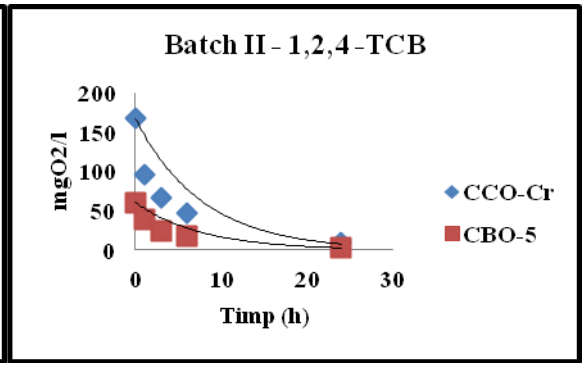

Fig. 7.2.4.3.1b. Evoluția în timp a CCO-Cr și CBO-5 pentru BATCH II – 1,2,4-Triclorbenzen (TCB)

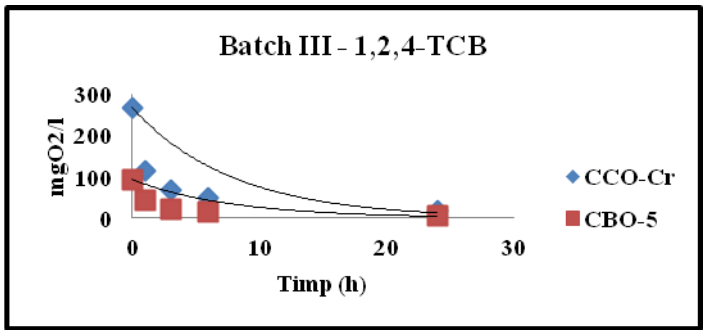

Fig. 7.2.4.3.1c. Evoluția în timp a CCO-Cr și CBO-5 pentru BATCH III – 1,2,4-Triclorbenzen (TCB)

7.2.4.3.2. Experimente batch – hexaclorbutadiena

Din datele obținute se observă randamente de epurare biologică exprimate în CCO-Cr cuprinse intre 87,0 și 95,0%, iar cele exprimate în CBO_5 între 91,0 și 95,0%.

Din rezultatele prezentate în Fig. 7.2.4.3.2a. - 7.2.4.3.2c., se observă un randament de îndepărtare a hexaclorbutadienie prin biodegradare de 30%, ținându-se cont de rezultatele experimentelor de stripare și adsorbtie pe namol activ pentru Hexaclorbutadiena (η=70%).

Concluzia experimentelor batch, care descriu dinamica procesului de biodegradare a celor doua substanţe testate: hexaclorbutadiena si 1,2,4-triclorbenzen, este că ambele substanţe pot fi apreciate ca fiind biodegradabile. Apele uzate cu continut in hexaclorbutadiena de 0,003 g/L și 1,2,4-triclorbenzen de 0,015 g/L pot fi introduse în treapta biologică a unei stații de epurare biologică.

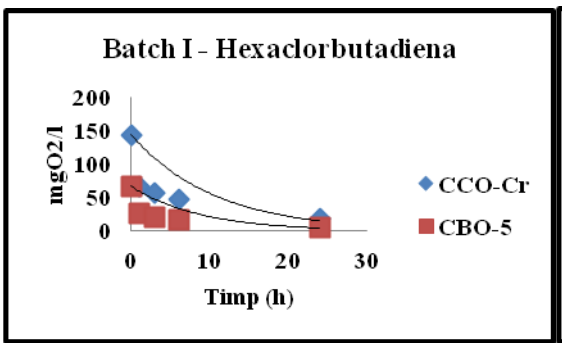

Fig. 7.2.4.3.2a. Evoluția în timp a CCO-Cr și CBO-5 pentru BATCH I – Hexaclorbutadiena

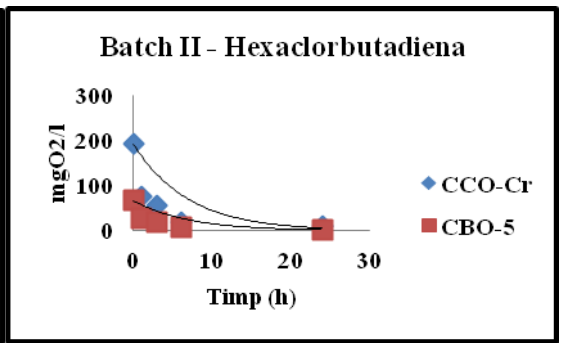

Fig. 7.2.4.3.2b. Evoluția în timp a CCO-Cr și CBO-5 pentru BATCH II – Hexaclorbutadiena

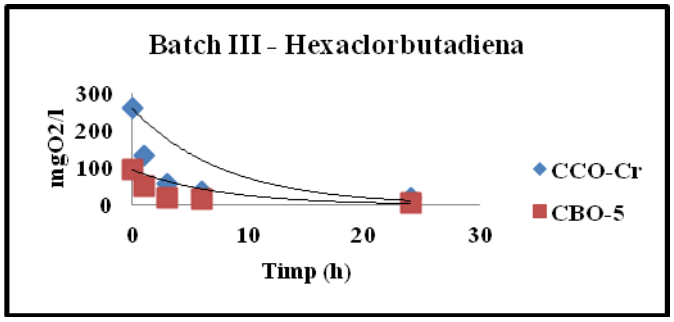

Fig. 7.2.4.3.2c. Evoluția în timp a CCO-Cr și CBO-5 pentru BATCH III – Hexaclorbutadiena

7.2.5. Experimente de epurare biologică cu namol activ în instalații cu alimentare continuă [130]

Experimentele de epurare biologică au fost conduse pe instalații micropilot în flux continuu cu o singură treaptă de aerare și cu recircularea nămolului din decantorul secundar (în mod similar treptei biologice industrial).

Experimentele de laborator s-au realizat la trei timpi de contact (TRH): 16 h, 12 h și 10 h.

7.2.5.1 Caracterizarea fizico-chimică a influentului și efluentului instalațiilor micropilot

Apa de alimentare a instalațiilor micropilot a fost constituită dintr-un influent realizat din soluție sintetică cu conținut de eter ββ' diclordiizopropilic, 1,2 Dicloretan și 1,2 Diclorpropan și apă menajeră.

Controlul procesului de epurare biologică în instalația micropilot s-a realizat prin verificarea influent/efluent la fiecare nouă alimentare prin determinarea următorilor indicatori: pH, încărcarea organică exprimată prin CCO-Cr și CBO-5 și conținutul de substanțe organoclorurate.

7.2.5.1.1. Variante și condiții de experimentare

I.Varianta in care timpul de contact TRH=16 h

La timpul de contact ***TRH=16 h*** se observă o îndepărtare bună atât a încărcării organice exprimată prin CCO-Cr și CBO-5 (randamente de epurare de peste 83% pentru CCO-Cr și peste 82% pentru CBO5) cât și a substanțelor organoclorurate testate (randamente de îndepărtare de peste 98% pentru toate cele trei substanțe). 1,2 Dicloretanul a avut cea mai bună îndepărtare cu randamente de peste 99,6% (Tabel 7.2.5.1.1a.).

Tabel 7.2.5.1.1a. Rezultatele experimentărilor de epurare biologică cu nămol activ în instalație micropilot (TRH=16 h)

	pH	CCO-Cr mgO_2/l	CBO5 mgO_2/l	Eter ββ' mg/l	1,2 DCP mg/l	1,2 DCE mg/l	Observații
Infl.1	**7,55**	**755,2**	**210**	**585**	**108,0**	**185,0**	Conc.namol=5,2 g/l O_2=5,7 mg/l
Efl.	7,6	122,7	37,5	0,85	<0,05	<0,05	
Efl.	7,72	112,3	31,7	-	-	-	
Infl.2	**7,62**	**849,6**	**268,7**	**627,4**	**118,4**	**194,8**	Conc.namol=4,35 g/l O_2=6,7 mg/l
Efl.	7,5	56,0	12,0	7,26	<0,05	<0,05	
Efl.	7,57	47,2	13,7	7,47	1,7	<0,05	
Efl.	7,56	42,5	8,66	12,13	<0,05	<0,05	
Efl.	7,8	47,2	18,0	-	-	-	
Infl.3	**7,0**	**755,2**	**215,0**	**620,0**	**119**	**194**	Conc.namol=3,012 g/l O_2=6,7 mg/l
Efl.	7,52	18,8	4,55	3,14	<0,05	<0,05	
Efl.	7,56	9,44	4,1	0,32	<0,05	<0,05	
Efl.	7,02	76,8	26,25	5,45	<0,05	<0,05	
Infl.4	**7,0**	**944,0**	**281,2**	**584,0**	**96,7**	**174,0**	Conc.namol=2,502 g/l O_2=6,67 mg/l, IVN=95,9 ml/g.n.s.u.
Efl.	6,2	75,5	28,3	16,7	<0,05	<0,05	
Efl.	6,0	140,0	52,5	14,62	0,08	0,2	
Efl.	6,5	94,4	40,0	21,3	0,15	0,33	
Efl.	6,5	47,2	11,0	-	-	-	
Infl.5	**7,32**	**698,5**	**195,0**	**500,0**	**92,0**	**181,8**	Conc.namol=2,846 g/l O_2=6,73 mg/l, IVN=87,8 ml/g.n.s.u.
Efl.	5,85	94,4	37,0	4,4	<0,05	0,3	
Efl.	6,12	85,0	40,0	-	-	-	
Efl.	6,09	19,2	7,8	6,7	<0,05	<0,05	
Efl.	6,74	76,8	24,4	17,7	<0,05	0,24	

II. Varianta în care timpul de contact TRH=12 h

Datele de caracterizare privind analizele fizico-chimice ale influentului și efluentului instalației micropilot sunt înscrise în Tabelul 7.2.5.1.1b..

La timpul de contact ***TRH=12*** h se observă o îndepărtare bună atât a încărcării organice exprimată prin CCO-Cr și CBO-5 (randamente de epurare de peste 85% pentru CCO-Cr și peste 80% pentru CBO5) cât și a substațelor organoclorurate testate (randamente de îndepărtare de peste 96% pentru toate cele trei substanțe). 1,2 Diclorpropanul a avut cea mai bună îndepărtare cu randamente de peste 99,8 %.

Tabel 7.2.5.1.1b. Rezultatele experimentărilor de epurare biologică cu nămol activ în instalaţie micropilot (TRH=12h)

Denumire proba	pH	CCO-Cr mgO_2/l	CBO5 mgO_2/l	Eter ββ' mg/l	1,2 DCP mg/l	1,2 DCE mg/l	Observaţii
Infl.1	**7,56**	**556,8**	**144,8**	**500,0**	**89,0**	**172,0**	Conc.namol=2,8 g/l O_2=5,1 mg/l IVN = 71,42 ml/g.n.s.u.
Efl.	7,21	10,0	3,0	<0,05	<0,05	0,42	
Efl.	6,5	38,4	11,0	1,04	<0,05	0,77	
Efl.	7,0	75,5	28,0	<0,05	0,14	0,4	
Infl.2	**7,24**	**883,2**	**291,7**	**588,23**	**144,73**	**246,75**	Conc.namol=2,57 g/l O_2=4,9 mg/l IVN = 38,9 ml/g.n.s.u.
Efl.	7,11	105,6	37,5	0,82	<0,05	0,26	
Efl.	7,21	105,6	36,6	-	-	-	
Efl.	7,16	86,4	35,0	4,54	1,5	2,32	
Infl.3	**7,36**	**850,0**	**225,0**	**549,0**	**92,1**	**181,8**	Conc.namol=2,3 g/l O_2=5,07 mg/l IVN = 41,3 ml/g.n.s.u.
Efl.	7,0	94,4	40,8	<0,05	<0,05	<0,05	
Efl.	6,3	85,0	37,5	9,8	0,09	0,1	
Efl.	6,03	103,8	42,5	5,5	0,055	0,17	
Infl.4	**7,0**	**944,0**	**281,2**	**584,0**	**96,7**	**174,0**	Conc.namol=1,58 g/l O_2=4,8 mg/l, IVN=31,6 ml/g.n.s.u.
Efl.	6,2	75,5	28,3	16,7	<0,05	<0,05	
Efl.	6,0	140,0	52,5	14,62	0,08	0,2	
Efl.	6,5	94,4	40,0	21,3	0,15	0,33	
Efl.	6,5	47,2	11,0	-	-	-	
Infl.5	**7,32**	**698,5**	**195,0**	**500,0**	**92,0**	**181,8**	Conc.namol=1,486 g/l O_2=4,6 mg/l, IVN=37,0 ml/g.n.s.u.
Efl.	5,85	94,4	37,0	4,4	<0,05	0,3	
Efl.	6,12	85,0	40,0	-	-	-	
Efl.	6,09	19,2	7,8	6,7	<0,05	<0,05	
Efl.	6,74	76,8	24,4	17,7	<0,05	0,24	

III. Varianta in care timpul de contact TRH=10 h

Datele de caracterizare privind analizele fizico-chimice ale influentului și efluentului instalației micropilot sunt înscrise în Tabelul 7.2.5.1.1c.

La timpul de contact TRH=10 h se observă o îndepărtare bună atât a încărcării organice exprimată prin CCO-Cr și CBO-5 (randamente de epurare de peste 75% pentru CCO-Cr și peste 85%) cât și a substațelor organoclorurate testate (randamente de îndepărtare de peste 96%). 1,2 Diclorpropanul și 1,2 Dicloretanul au avut cea mai bună îndepărtare, randamente de peste 99,9 %.

Tabel 7.2.5.1.1c. Rezultatele experimentarilor de epurare biologică cu nămol activ în instalație micropilot (TRH=10h)

Denumire proba	pH	CCO-Cr mgO_2/l	CBO5 mgO_2/l	Eter ββ' mg/l	1,2 DCP mg/l	1,2 DCE mg/l	Observații
Infl.1	**7,36**	**1152,0**	**340,0**	**600,0**	**108,0**	**187,0**	Conc.namol=3,358 g/l O_2=3,4 mg/l IVN=37,0 ml/g.n.s.u.
Efl.	6,64	57,6	21,5	<0,05	<0,05	<0,05	
Efl.	6,08	28,8	8,25	11,0	<0,05	<0,05	
Efl.	6,64	19,2	6,8	3,9	<0,05	<0,05	
Efl.	6,7	66,0	21,0	<0,05	<0,05	<0,05	
Infl.2	**7,24**	**1038,0**	**300,0**	**594,0**	**110,0**	**190,0**	Conc.namol=2,658 g/l O_2=3,9 mg/l IVN=41,18 ml/g.n.s.u.
Efl.	7,1	28,32	6,44	-	-	-	
Efl.	7,32	56,6	16,0	4,2	<0,05	0,05	
Efl.	6,98	58,0	21,5	4,6	<0,05	0,07	
Infl.3	**7,31**	**1038,0**	**267,0**	**600,0**	**110,0**	**194,0**	Conc.namol=1,212 g/l O_2=4,0 mg/l IVN=66,0 ml/g.n.s.u.
Efl.	7,24	66,0	20,0	0,08	0,04	0,15	
Efl.	6,45	120,0	33,3	8,18	<0,05	0,15	
Efl.	6,07	200,0	80,0	18,5	0,05	0,2	
Infl.4	**7,32**	**784,0**	**250,0**	**584,0**	**98,0**	**187,0**	Conc.namol=2,502 g/l O_2=6,67 mg/l, IVN=95,9 ml/g.n.s.u
Efl.	7,01	80,0	30,0	9,6	<0,05	0,18	
Efl.	6,98	80,0	27,0	7,7	0,05	0,12	
Efl.	6,97	185,0	53,3	9,3	<0,05	<0,05	
Infl.5	**7,32**	**1160,0**	**345,0**	**620,0**	**119,0**	**194,0**	Conc.namol=2,226 g/l O_2=3,6 mg/l, IVN=36,0 ml/g.n.s.u.
Efl.	6,32	70,4	21,0	6,8	<0,05	0,07	
Efl.	6,12	94,4	30,0	7,3	0,06	0,12	

C1. CONCLUZII

Justificarea selecționării și clasificării s***ubstanțele prioritar periculoase*** rezidă în comportamentul lor în mediu. Acestea nu se degradează, ci persistă în mediu și se acumulează în țesuturi animale și vegetale, prezentând astfel, riscuri pe termen lung pentru sănătatea umană și pentru ecosisteme. Pe măsură ce aceste substanţe avansează în cadrul lanțului trofic, concentrația lor crește, riscurile pentru om și ecosistem urmând o traiectorie identică. Așadar, este necesar să se efectueze controlul emisiilor acestor substanțe, chiar și atunci când concentrația lor este foarte redusă.

În acest context s-a realizat o documentare cu privire la poluarea cu substanţe prioritar periculoase a solului, apei și sedimentelor pe plan naţional şi European în perioada 2009-2011. Prin acest studiu, s-a obţinut o bancă de date privind calitatea ecosistemelor râului Olt din punct de vedere al impurificării cu substanţe prioritar periculoase pe plan naţional precum şi date cu privire la poluarea cu substanţe prioritar periculoase a solului, apei şi sedimentelor la nivel european.

Obiectivul principal al tezei îl reprezintă evaluarea gradului de poluare cu substanţe prioritar periculoase în solul, apa şi sedimentele din zona platformei industriale Râmnicu Vâlcea. Studiile au fost realizate pe o porţiune de 20 km a bazinului hidrografic inferior al Oltului. Determinările au vizat următoarele substanţe prioritar periculoase: cupru, nichel, plumb, mercur, cadmiu, zinc, crom, cobalt, mangan, 1,2- dicloretan, 1,1,2- tricloetilena, percloretilena şi 1,2,4- triclorbenzen. Conţinutul de metalele a fost determinat prin spectrometrie de masă cu plasmă cuplată inductiv, iar substanțele organoclorurate volatile prin cromatografie de gaze.

În probele de sol analizate din zona platformei industriale Râmnicu Vâlcea se constată o poluare nesemnificativă a solului cu metale grele (nichel, cupru, cadmiu, plumb, zinc, cobalt, mercur și crom) cât și cu substanțe organoclorurate (1,2-Dicloretan, 1,2,4-Triclorbenzen, Tricloretilena, Percloretilena). În zona instalațiilor electrolizelor cu mercur s-a observat o poluare semnificativă cu mercur în 2010, 2011, 2012 pentru nivelul I și II de adâncime și în 2010, 2011 pentru nivelul III de adâncime, în timp ce în anul 2013 se observă o pluare nesemnificativă cu mercur.

În general *în probele de apă* recoltate din râul Olt nu s-a constatat o poluare cu metale grele: nichel, cupru, cadmiu, zinc, crom si plumb. S-a constatat însă o poluare cu mercur în secțiunea situată amonte de de Priza Olt și de platforma industrială și în secțiunea Cremenari situată în aval de platformă. În ceea ce priveste substanțele oraganoclorurate analizate 1,2-Dicloretanul, Tricloretilena, Percloretilena au prezentat valori sub limita prevăzută în legislație de 10 μg/l, iar 1,2,4- Triclorbenzen, a prezentat valori sub limita de detecție a metodei utilizate.

În sedimente se observă o acumulare de metale (nichel, cupru, zinc, cadmiu, crom si plumb) mai mare în secțiunile din amonte de platforma industrială Râmnicu Vâlcea, față de secțiunile din aval. De asemenea se observă ca în toate secțiunile, 1,2-dicloretanul, tricloretilena, percloretilena, 1,2,4-triclorbenzenul au luat valori sub limita de detecţie a metodei utilizate.

Pentru evaluarea gradului de poluare cu metale grele a sedimentelor s-au utilizat 4 parametrii: Factorul de contaminare (CF), Indicele de geoacumulare (I_{geo}), Indicele de risc ecologic și Indicele de încărcare a poluării (PLI).

Din determinarea Factorului de contaminare în sedimentele din râul Olt se constată în general o contaminare scazută cu metale grele. O *contaminare moderată* cu nichel și cupru s-a constatat în punctele situate în amonte de platformă (amonte de Priza Olt și Priza Olt), cu plumb în punctul situat amonte de Priza Olt, cu zinc în punctul Priza Olt (situat în amonte de platformă), cu cadmiu în punctul situat amonte de Priza Olt și Cremenari (situat în aval de

platformă), cu mercur în punctul situat amonte de Priza Olt (amonte de platformă), Cremenari și Marcea (situate în aval de platformă). S-a constatat o *contaminare considerabilă cu mercur* în punctul situat amonte de Priza Olt (amonte de platformă) și o *contaminare foarte mare* cu mercur în punctul Priza Olt în luna Mai 2011(punct situat în amonte de platformă).

Din calculul indicelui de geoacumulare, în punctele analizate, în general nu se observă o poluare cu metale grele, cu excepția mercurului care în Mai 2011 s-a încadrat în clasa de poluare 1 având un nivele de poluare "Nepoluat până la poluare moderată".

În sedimentele din râul Olt *nu există un risc ecologic* în ceea ce privește metalele grele. S-a observant că în luna Mai 2011 a existat un risc ecologic moderat în punctul situat în amonte de Priza Olt și un risc ecologic mare în punctul Priza Olt, puncte situate în amonte de platforma industrială Râmnicu Vâlcea.

In ceea ce priveste *indicele de încărcare a poluării* (PLI), în toate punctele analizate valorile se situeaza *sub 1*, de unde reiese "*că nu există o deteriorare a calitații sedimentelor"* cu metale grele. Excepție face punctul PO care în Mai 2011 a avut PLI>1, ceea ce înseamnă *că a existat o deterioarare a calității sedimentelor cu metale grele*.

Pentru transferul substanțelor organoclorurate în factorii de mediu (apă, sediment, biotă) s-a utilizat programul de modelare matematică MacKay, care se bazează pe fugacitate. Pornind de la nivelurile de concentraţii ale unui produs toxic în factorii de mediu şi caracteristicile sale fizico-chimice şi structurale, se poate descrie comportarea probabilă şi se poate cuantifica transportul şi acumularea acestuia.

În urma analizei rezultatelor modelării pentru compușii organoclorurați studiați se pot sintetiza următoarele concluzii generale: (1) modelul bazat pe „fugacitate" aplicat a generat valori indicative realistice pentru compartimentele de mediu de interes, respectiv, aer, sediment, biota; (2) modelarea a reliefat foarte clar tendința de transfer în comparimentul „aer" a acestor poluanți, cunoscuți de fapt că sunt compuși volatili. Pe baza modelării se observă un transfer semnificativ al acestor poluanți în compartimentul „biotă", în cantități care pot genera pe termen mediu și lung riscuri pentru sănătatea umană prin preluarea în cadrul lanțului trofic.

Modelarea și-a atins scopul, furnizând rapid și cu un număr de valori primare redus (2-3 masuratori analitice) „amprenta poluării", adică indicii concludente pentru o evaluare de risc rapidă care să stea la baza unor concluzii privind acțiuni/măsuri preventive viitoare pentru zona studiată.

Alt obiectiv al tezei a fost dezvoltarea a două metode de îndepărtare a poluanților organici indentificați, ultrasonarea și biodegradarea.

În urma iradierii eterului ββ'diclordiizopropilic din soluţii apoase s-a observat că descompunerea eterului are loc mai repede la soluţia în care a fost barbotat aer, decât în cealaltă. Astfel, după 40 de minute de iradiere ultraacustică, eterul ββ' a fost descompus în totalitate, pentru soluţia barbotată, în timp ce pentru al doilea caz, eficienţa a fost aproximativ 90%. Analizele TOC şi CCO-Cr, au indicat faptul că eterul ββ' nu a fost mineralizat complet la CO_2 şi H_2O_2, fiind transformat în alţi compuşi de natură organică. După 40 de minute de iradiere acustică cantitatea de carbon prezentă iniţial în soluţie a fost îndepărtată în proporţie de aproape 85 % pentru primul caz şi aproximativ 60 % pentru cel de-al doilea.

Din experimentele de iradiere ultraacustică a apelor reale cu conţinut de propenoxid, 1,2, diclorpropan şi eter ββ', după 90 de min., se obsevă pentru CCO-Cr randamente de îndepărtare de 32% respectiv 44,8%, pentru Propenoxid randamente de îndepărtare de 88,7% respectiv 89,3%, pentru 1,2 Diclorpropan se observă randamente de îndepărtare de 91,7% și 92%, iar pentru eterul ββ' randamente de îndepărtare de 86,6% și 92,5%.

Analiza parametrilor cinetici care descriu dinamica procesului de biodegradare a eterului ββ diclordiizopropilic, 1,2 dicloretanului şi 1,2 diclorpropanului, a condus la concluzia că toate substanţele pot fi apreciate ca fiind biodegradabile, condiţia de bază fiind adaptarea nămolului biologic la substrat şi conducerea procesului de biodegradare cu controlul permanent al pH-ului în cazul 1,2 diclorpropanului şi 1,2 dicloretanului.

În ceea ce priveşte gradul de biodegradabilitate a compuşilor testaţi, aceştia pot fi clasificaţi după potenţialul de biodegradabilitate astfel: eter ββ diclordiizopropilic, 1,2 dicloretan, 1,2 diclorpropan.

Din experimentele de biodegradare se observă un randament de îndepărtare a tricloretilenei de 65%, ţinându-se cont de rezultatele experimentelor de stripare pentru TCE (η=35% prin stripare), pentru percloretilenă de 70%, ținându-se cont de rezultatele experimentelor de stripare pentru PCE (η=30% prin stripare), pentru 1,2,4-triclorbenzen prin adsorbtie pe namol și biodegradare, de 90%, ţinându-se cont de rezultatele experimentelor de stripare, (η=10%), pentru hexaclorbutadienă de 30%, ținându-se cont de rezultatele experimentelor de stripare și adsorbtie pe namol activ pentru hexaclorbutadiena (η=70%).

Din datele obținute pentru toate variantele de experimente de epurare biologică cu nămol activ în instalaţie micropilot în flux continuu, se observă că randamentele cele mai bune de îndepărtare a substanțelor organoclorurate s-au obținut pentru timpul de contact 10 h, cu randamente de îndepărtare pentru toate cele trei substanțe testate de peste 96,9% în timp ce randamentele cele mai bune de epurare pentru încaăcarea organică exprimată în CCO-Cr și CBO5 s-au obținut pentru timpul de contact 12 h, cu randamente de epurare de peste 85% pentru CCO-Cr și peste 80% pentru CBO5.

C.2. CONTRIBUȚII ORIGINALE

Teza de doctorat aduce o contribuție originală privind evaluarea gradului de poluare cu substanţe prioritar periculoase în solul, apa şi sedimentele din zona platformei industriale Râmnicu Vâlcea. Au fost analizate substanţele prioritar periculoase: cupru, nichel, plumb, mercur, cadmiu, zinc, crom, cobalt, mangan, 1,2- dicloretan, 1,1,2- tricloetilena, percloretilena şi 1,2,4- triclorbenzen.

Conţinutul de metalele a fost determinat prin spectrometrie de masă cu plasmă cuplată inductiv, iar substanțele organoclorurate volatile prin cromatografie de gaze.

Pentru aprecierea gradului de poluare cu metale grele a sedimentelor s-au utilizat parametrii: Factorul de contaminare (CF), Indicele de geoacumulare (I_{geo}), Indicele de risc ecologic și Indicele de încărcare a poluării (PLI).

Pentru transferul substanțelor organoclorurate în factorii de mediu (apă, sediment, biotă) s-a utilizat programul de modelare matematică MacKay, care se bazează pe fugacitate. Pornind de la nivelurile de concentraţii ale unui produs toxic în factorii de mediu şi caracteristicile sale fizico-chimice şi structurale, se poate descrie comportarea probabilă şi să se cuantifice transportul şi acumularea acestuia.

Modelul bazat pe „fugacitate” aplicat a generat valori indicative realistice pentru compartimentele de mediu de interes: aer, sediment, biota.

Modelarea și-a atins scopul, furnizând rapid și cu un număr de valori primare redus (2-3 masuratori analitice) „amprenta poluării”, adică indicii concludente pentru o evaluare de risc rapidă care să stea la baza unor concluzii privind acțiuni/măsuri preventive viitoare pentru zona studiată.

Dezvoltarea a două metode moderne de îndepărtare prin iradiere ultraacustică și biodegradare a poluanților organici din soluții apoase constituie o altă contribuție originală a tezei. Experimentele efectuate au demonstrat eficiența celor două metode de îndepărtare a poluanților de tipul substanțelor organoclorurate.

C.3. PERSPECTIVE DE DEZVOLTARE ULTERIOARĂ

- Continuarea investigațiilor cu privire la impactul produs de substanțele prioritar periculoase asupra mediului
- Îndepărtarea altor poluanți prin cele două metode: sonodegradrea și biodegradarea
- Combinarea celor două metode în diferite configurații, în mod independent sau alături de alte metode de oxidare avansată, pentru variante de laborator sau situații reale.

LUCRARI ELABORATE PE PARCURSUL TEZEI DE DOCTORAT

Lucrări publicate

1. Mihaela Iordache, Ioan Viorel Branzoi, Luisa Roxana Popescu, Ioan Iordache, Evaluation of heavy metal pollution into a complex industrial area from Romania, Environmental Engineering and Management Journal**,** *In press, 2013***,** Factor impact 1,117**,** Scor Relativ de Influență (0,085)

2. Ioan Iordache, Steven Wilson, Elsa Lundanes, **Mihaela Iordache**, Vasile Lucian Pavel, Neculai Aelenei,"The fenton and sono-fenton processes applied for pesticide degradation", Environmental Engineering and Management Journal, 9, 4, (**2010**) 519-525, ISSN 1582-9596, (http://omicrom.ch.tuiasi.ro/EEMJ/), Factor de Impact (0,885), Scor Relativ de Influență (0,085)

3. **Mihaela Iordache**, Aurelia Meghea, Silvia Neamţu, Luisa Roxana Popescu, Ioan Iordache, Evaluation of Priority Hazardous Substances Contamination of Water and Sediment of the Olt River on the industrial platform of Ramnicu Valcea, Revista de chimie, vol.65, 2014, Factor impact (0,243)**,** Scor Relativ de Influență (0,12579)

4. Mihaela Iordache, Ioan Viorel Branzoi, Ioan Iordache, Nicoleta Georgeta Dobre, Georgeta Totea, The hazardous substance environmental impact in the industrial area of Rm. Valcea, Progress of Cryogenics and Isotopes Separation, vol. 15, issue1/2012

5. Mihaela Iordache, Ioan Viorel Brânzoi, Ioan Iordache, Luisa Roxana Popescu, Maria Ţarălungă, Variation of the Olt River quality into the industrial complex area of Râmnicu Vâlcea, Progress of Cryogenics and Isotopes Separation, vol. 15, issue2/2012, 65-70

6. Mihaela Iordache, Aurelia Meghea, Luisa Roxana Popescu, Nicoleta Georgeta Dobre, Georgeta Ţotea, Monitoring of priority hazardous substances from an industrial platform area, U.P.B. Scientific Bulletin, Series B, *In press*

7. Luisa-Roxana Popescu, Eleonora-Mihaela Ungureanu, G.-O. Buica, Cristina Dinu, **Mihaela Iordache**, Determination of mercury in real samples by atomic spectrometry and stripping voltammetry, U.P.B. Scientific Bulletin, Series B, *In press*

Comunicări științifice

1.Mihaela Iordache, Maria Taralunga, Mandoc Luisa Roxana, Establishment of state impurity priority/a dangerous soil, water and sediment from the river Olt, Ramnicu Valcea industrial area platform, *A XXXI-a -National Conference of Chemistry,06-08 October 2010, Rm Valcea, Romania, vol.I, pg.223, 2010, ISBN - 978-973-750-1974-3.*

2.Mandoc Luisa Roxana, Maria Taralunga**, Mihaela Iordache,** Seasonal fluctuations of mercury pollution from ecosystems soil, water/sediment in Olt river basin, *A XXXI-a - National Conference of Chemistry,06-08 October 2010, Rm Valcea, Romania, vol.I, pg.224, **2010**, ISBN - 978-973-750-1974-3.*

3. Maria Taralunga**, Mihaela Iordache,** Mandoc Luisa Roxana, Share impurity chloride, calcium and COD sewage discharges on the Olt river of SC OLTCHIM SA, *A XXXI-a - National Conference of Chemistry,06-08 October 2010, Rm Valcea, Romania, vol.I, pg.273, **2010**, ISBN - 978-973-750-1974-3.*

4. Popescu Luisa Roxana, **Iordache Mihaela,** Taralunga Maria, Eleonora-Mihaela Ungureanu, The impact of mercury pollution on ecosystems soil, water / sediment from Olt river basin, "SIMI 2011" International Symposium „Environment and Industry", Bucharest, vol.I, pg.327-335, **2011**, ISSN 1843-5831.

5. Taralunga Maria**, Iordache Mihaela,** Popescu Luisa Roxana, Evolution of the Olt river quality, upstream and downstream of the wastewater discharges from S.C. Oltchim S.A. Ramnicu Valcea in the past three years, *"SIMI 2011" International Symposium „Environment and Industry", Bucharest,vol.II, pg.314-321, **2011**, ISSN 1843-5831.*

6. Mihaela Iordache, Ioan Viorel Brânzoi, Andreea Iordache, Ioan Iordache, Nicoleta Georgeta Dobre, Georgeta Totea, " Pollution of the Olt river with hazardous pollutants into Rm. Valcea industrial aria in the recent years", *The 17th ICIT Conference Progress In Cryogenics and Isotopes Separatation, Calimanesti-Caciulata*, October, **26-28.2011**

7. Mihaela Iordache, Ioan Viorel Brânzoi, Ioan Iordache, Georgeta Totea, Nicoleta Georgeta Dobre, Environmental impact of priority hazardous substances accumulating in soil, water and sediment in the industrial area of Ramnicu Valcea, *The 18th ICIT Conference Progress In Cryogenics and Isotopes Separatation, Calimanesti-Caciulata* , October, **25-26.2012**

8.Maria Taralunga, **Mihaela Iordache**, Luisa Roxana Popescu, Determinarea gradului de poluare cu substanţe periculoase în solul şi apa freatică, în sedimentele din râul Olt, din zona platformei chimice Râmnicu Vâlcea, *The XXXII-nd Romanian Chemistry Conference, **03-05.10.2012**-Călimăneşti-Căciulata.*

9.**Mihaela Iordache**, Ioan Viorel Branzoi, Georgeta Totea, Nicoleta Georgeta Dobre, Luisa Roxana Popescu, Ioan Iordache, Assesment of priority hazardous substances in water and sediments of Olt River, *18th Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, September 4-7, 2013, Sinaia, Romania*

10. Luisa Roxana Popescu, Eleonora Mihaela Ungureanu, **Mihaela Iordache**, George Octavian Buica, Georgiana Anca Inel, Petronela Pavel, Cristina Dinu, Assesment of mercury pollution on ecosysmems water/sediment from Olt river basin and soil near industrial sources of pollution, *18th Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, September 4-7, 2013, Sinaia, Romania*

11. Georgeta Totea, Ioan Viorel Branzoi, Mihaela Magdalena Mitache, Mariana Carmen Chifiriuc, **Mihaela Iordache**, Nicoleta dobre, Marius Duta, In vitro haemocompatibility evaluation of new Zr alloys using whole human blood, *18th Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, September 4-7, 2013, Sinaia, Romania.*

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

[96] Y.S. Wang, R.V. Subba-Rao, M. Alexander, 1984, Appl. Environ. Microbiol. 47:1195-2000.
[97] P.L. McCarty, M. Reinhard, B.E. Rittmann,1981, Environ.Sci. Technol. 15:40-51
[98] J.B. Gosse Schraa, Zehnder Alexander, Biodegradation of chlorinated compounds, Organic Micropollutants in the Aquatic Environment, European Symposium held in Viena, Austria, Octomber 22 – 24, 1985, 278 – 291
[99] H. Kobayashi, and B.E. Rittmann, 1982, Environ. Sci. Technol. 16:170A-183A
[100] E.J. Bower and P.L. McCarty, 1983a, Appl. Environ. Microbiol 45:1286-1294
[101] F. Parsons, G.B. Lages, J. Am. Water Works Assoc. 1985, 77:52-59
[102] R.D. Kleopfer, D.M. Easley, B. Haas, B.Jr., Deihl, T.G., Jackson, D.E., Wurrey, C.J. 1985, Environ. Sci. Technol. 19:277-280
[103] T.M. Vogel, and P.L. McCarty, 1985, Appl. Environ. Microbiol. 49:1080-1083
[104] B.E. Rittmann, and P.L. McCarty, 1980, Appl. Environ. Microbiol. 39:1225-1226
[105] G.M. Klecka, 1982, Appl. Environ. Microbiol. 44:701-707
[106] G.Stucki, R. Galli, H.-R. Ebersold, Aeisinger, T. 1981, Arch. Microbiol. 130:366-371
[107] L.T.Lapat-POlasko, P.L. McCarty, A.J.B. Zehnder, 1984, Appl. Environ. Microbiol. 47:825-830
[108] H.W. Johnston, G.G. Briggs, M. Alexander, 1972, Soil Biol. Biochem. 4:187-190
[109] E.J. Bower, and P.L. McCarty, in: Proceedings of the ASCE Environ. Eng. Div. Specialty Conf. 196, July 8-10, 1981
[110] D.T. Gibson, and V. Subramanian, in D.T. Gibson (ed.), Microbial Degradation of Organic Compounds, 180-252, Marcel Dekker, Inc. New York, 1984
[111] Evans, W.C. 1977. Nature 270:17-22
[112] T. Tsuciya, and T. Yamaha, 1984. Agric. Biol. Chem. 48:1545-1550
[113] D.R. Shelton, and J.M. Tiedje, 1984, Appl. Environ. Microbiol. 48:840-848
[114] K.Ballschmiter, and Ch.Scholz , 1980, Chemosphere 9:457-467
[115] W.Reineke, and H.-J. Knackmuss, 1984, Appl. Environ. Microbiol. 47:395-402
[116] J.Hartmann, W.Reineke, H.-J. Knackmuss, 1979, Appl. Environ. Microbiol. 37:421-428
[117] K. Ballshmiter, C. Unglert , P. Heinzmann , 1977, Amgew. Chem. Int. Ed. Engl. 16:645
[118] E. Dorn, and H.-J. Knackmuss, 1978, Biochem. J. 174:85-94
[119] E. Dorn, M. Hellwing, W. Reineke, H.-J. Knackmuss, 1974, Arch. Microbiol. 99:61-70
[120] I. Bartels, H.-J.Knackmuss, W. Reineke, 1984. Appl. Environ. Microbiol. 47:500-505
[121] J. Hartmann, W. Reineke, H.-J. Knackmuss, 1979, Appl. Environ. Microbiol. 37:421-428.
[122] H.-J. Knackmuss, in Laeisinger et al. (eds.), Microbial Degradation of Xenobiotics and Recalcitrant Compounds, 189-212, Academic Press, London, 1981
[123] W. Reineke, and H.-J. Knackmuss, 1984, Appl. Environ. Microbiol. 47:395-402
[124] J.M. Wood, 1982, Environ. Sci. Technol. 16:291A-297A
[125] J.P. Chu, and E.J. Kirsch, 1972, Appl. Microbiol. 23:1033-1035
[126] R.U. Edgehill, and R.K. Finn, 1982, Eur.J. Appl.Microbiol. Biotechn. 16:179-184
[127] Mihaela Zgripcea, Maria Taralunga, Batch experiments to determine dynamics in bioreactors Biodegradation of organochlorine compounds in wastewater, International Symposium „Environmental and Industry", 2003
[128] Mihaela Iordache, Maria Taralunga, Consideration about biodegradation of organochlorinated aliphatic compounds from wastewaters, International Symposium „Environmental and Industry", October 25-27, 2007
[129] Mihaela Iordache, Maria Taralunga, Luisa Roxana Mandoc, Considerations on the biodegradation of priority substances / priority hazardous wastewaters", , a XXX – a National Conference Chemistry, Calimanesti - Caciulata, Valcea, 8-10 octombrie 2008
[130] Mihaela Zgripcea-Bontea, Maria Ţarălungă, Consideratii privind biodegradarea compuşilor organoclorurati din apele uzate. A XIX –A Conferinţă Naţională de Chimie, Căciulata-Călimănești, 11-14, Noiembrie, 2006.