



UNIUNEA EUROPEANĂ



GUVERNUL ROMÂNIEI
MINISTERUL MUNCII, FAMILIEI,
PROTECȚIEI SOCIALE ȘI
PERSONELOR VÂRSTNICE
AMPOSDRU



Fondul Social European
POSDRU 2007-2013



Instrumente Structurale
2007-2013



MINISTERUL
EDUCAȚIEI
NAȚIONALE

OIPOSDRU



UNIVERSITATEA TEHNICĂ
"GHEORGHE ASACHI" DIN
IASI



UNIVERSITATEA „BABEȘ-BOLYAI”
CLUJ-NAPOCA

Facultatea de Știința și Ingineria Mediului



Evaluarea expunerii la trihalometani din apa potabilă și riscurile asupra stării de sănătate

- rezumatul tezei de doctorat -

Conducător de doctorat:

Prof. univ. dr. Laurențiu Călin Baciuc

Doctorand:

Cornelia Diana Herția (Roman)

CLUJ-NAPOCA - 2013



UNIUNEA EUROPEANĂ



GUVERNUL ROMÂNIEI
MINISTERUL MUNCII, FAMILIEI,
PROTECȚIEI SOCIALE ȘI
PERSONELOR VÂRSTNICE
AMPOSDRU



Fondul Social European
POSDRU 2007-2013



Instrumente Structurale
2007-2013



MINISTERUL
EDUCAȚIEI
NAȚIONALE
OIPOSDRU



UNIVERSITATEA TEHNICĂ
"GHEORGHE ASACHI" DIN
IASI

Teza de doctorat a fost realizată cu sprijinul financiar al proiectului “**STUDII DOCTORALE PENTRU PERFORMANȚE EUROPENE ÎN CERCETARE ȘI INOVARE (CUANTUMDOC)**” POSDRU/107/1.5/S/79407.

Proiectul “**STUDII DOCTORALE PENTRU PERFORMANȚE EUROPENE ÎN CERCETARE ȘI INOVARE (CUANTUMDOC)**” POSDRU/107/1.5/S/79407, este un proiect strategic care are ca obiectiv general „*Aplicarea de strategii manageriale, de cercetare și didactice destinate îmbunătățirii formării inițiale a viitorilor cercetători prin programul de studii universitare de doctorat, conform procesului de la Bologna, prin dezvoltarea unor competențe specifice cercetării științifice, dar și a unor competențe generale: managementul cercetării, competențe lingvistice și de comunicare, abilități de documentare, redactare, publicare și comunicare științifică, utilizarea mijloacelor moderne oferite de TIC, spiritul antreprenorial de transfer al rezultatelor cercetării. Dezvoltarea capitalului uman pentru cercetare și inovare va contribui pe termen lung la formarea doctoranzilor la nivel european cu preocupări interdisciplinare. Sprijinul financiar oferit doctoranzilor va asigura participarea la programe doctorale în țara și la stagii de cercetare în centre de cercetare sau universități din UE. Misiunea proiectului este formarea unui tânăr cercetător adaptat economiei de piață și noilor tehnologii, având cunoștințe teoretice, practice, economice și manageriale la nivel internațional, ce va promova principiile dezvoltării durabile și de protecție a mediului înconjurător.*”

Proiect finanțat în perioada 2010 - 2013

Finanțare proiect: **16.810.100,00 RON**

Beneficiar: Universitatea Tehnică “Gheorghe Asachi” din Iași

Partener: Universitatea „Babeș Bolyai” din Cluj-Napoca

Director proiect: Prof. univ. dr. ing. Mihai BUDESCU

Responsabil proiect partener: Prof. univ. dr. ing. Alexandru OZUNU

Mulțumiri

În primul rând doresc să adresez pe această cale mulțumiri conducătorului științific, d-lui Prof. Univ. Dr. Baci Laurențiu Călin, pentru îndrumarea și ajutorul oferite pe parcursul a trei ani de cercetare științifică.

Mulțumiri deosebite le adresez membrilor Comisiei de Evaluare a tezei de doctorat, și anume: d-nei Prof. Univ. Dr. Monica Popa, d-lui Prof. Univ. Dr. Ing. Tiberiu Rusu, d-lui Prof. Asoc. Dr. Eugen Stelian Gurzău, și nu în ultimul rând d-lui Prof. Univ. Dr. Ing. Alexandru Ozunu, Decanul Facultății de Știința și Ingineria Mediului.

Mulțumesc de asemenea Comisiei de Îndrumare din cadrul Facultății de Știința și Ingineria Mediului, pentru sfaturile și observațiile acordate în timpul elaborării prezentei lucrări, și anume: d-nei Conf. Dr. Ing. Cristina Roșu, d-lui Prof. Asoc. Dr. Eugen Stelian Gurzău, și d-lui Lector Dr. Radu Mihăiescu.

Stagiul extern a fost efectuat pe o perioadă de 3 luni la Departamentul de Siguranța și Igiena Apei din cadrul Institutului Național de Sănătatea Mediului din Budapesta, Ungaria, sub îndrumarea Dr. Márta Vargha și a directorului Institutului Dr. Gyula Dura cărora le adresez alege mulțumiri.

Rezultatele experimentale care au stat la baza acestei cercetări au fost obținute în laboratorul Centrului de Mediu și Sănătate Cluj Napoca prin bună-voința conducerii. D-lui Prof. Asoc. Dr. Eugen Stelian Gurzău și d-nei Prof. Asoc. Dr. Anca Elena Gurzău le adresez cele mai alege și sincere mulțumiri pentru tot sprijinul material, spiritual și profesional acordat în acești 3 ani de studiu și cercetare științifică.

Mulțumesc pentru ajutorul acordat echipei din cadrul Centrului de Mediu și Sănătate Cluj Napoca, Departamentul de Laborator (d-nei Ing. Chim. Drd. Irina Dumitrașcu, d-nei Șef Laborator Chim. Angela Vălcan, d-lui Ing. Chim. Cristian Pop), Departamentului de Sănătate (în special d-nei Dr. Aurelia Pinte, d-lui Asistent Alexandru Zeic) și Departamentului de Evaluarea Expunerii (în special d-nei Ing. Drd. Olivia Anca Pogăcean).

Mulțumesc echipei de management al proiectului “STUDII DOCTORALE PENTRU PERFORMANȚE EUROPENE ÎN CERCETARE ȘI INOVARE (CUANTUMDOC)” POSDRU/107/1.5/S/79407, în special d-lui Decan Prof. Univ. Dr. Ing. Alexandru Ozunu și d-nei Asistent Cercetare Dr. Lucrina Ștefănescu.

O parte a studiului de față a fost realizat în cadrul proiectului de cercetare 32-152 AQUATHM proiect finanțat de Ministerul Educației, Cercetării, Tineretului și Sportului din România.

Mulțumesc și sunt profund recunoscătoare familiei pentru suportul moral și răbdarea de care au dat dovadă pe perioada studiilor de doctorat, iar prezenta lucrare doresc să o dedic soțului meu, Ing. Drd. Laurențiu Roman.

Cluj Napoca,
August 2013

CUPRINS

| | | |
|--------|---|----|
| 1. | Introducere..... | 6 |
| 2. | Tratarea apei în scop potabil și trihalometani din apă..... | 9 |
| 2.1. | Cerințe calitative ale apei potabile..... | 9 |
| 2.2. | Sisteme centralizate de aprovizionare cu apă. Surse de apă potabilă și tehnologii de tratare a apei în scop potabil..... | 11 |
| 2.3. | Dezinfecția apei și generarea produșilor secundari dezinfecției..... | 18 |
| 2.4. | Produșii secundari dezinfecției apei în apa tratată și în rețeaua de distribuție..... | 23 |
| 2.5. | Efectele asupra sănătății umane în expunerea la THMs..... | 29 |
| 2.6. | Aspecte calitative ale aprovizionării cu apă potabilă a populației din România..... | 38 |
| 3. | Modelul de studiu..... | 43 |
| 4. | Metode de lucru..... | 52 |
| 4.1. | Prelevarea probelor de apă (perioada, frecvența)..... | 52 |
| 4.2. | Conservarea și transportul probelor de apă recoltate..... | 54 |
| 4.3. | Metode de analiză a parametrilor chimici și indicatori din apa brută și potabilă..... | 55 |
| 4.3.1. | Metoda de analiză pentru consumul chimic de oxigen (Oxidabilitate)..... | 55 |
| 4.3.2. | Metoda de analiză pentru amoniu – SR ISO 7150-1/2001..... | 56 |
| 4.3.3. | Metoda de analiză pentru nitriți – SR EN 26777/(91)/2006..... | 57 |
| 4.3.4. | Metoda de analiză pentru nitrați – SR ISO 7890-3/2000..... | 58 |
| 4.3.5. | Metoda de analiză pentru clor rezidual liber și total – SR EN ISO 7393/2/2002..... | 59 |
| 4.3.6. | Metoda de analiza pentru THMs – SR EN ISO 10301/2003..... | 60 |
| 4.4. | Metodologia de investigare pe bază de chestionar privind consumul de apă și obiceiuri legate de acestea în rândul populației..... | 61 |
| 4.5. | Calculul dozei de expunere la THMs din apa potabilă și riscul de cancer..... | 62 |
| 4.6. | Determinarea concentrațiilor de THMs din urina umană..... | 65 |
| 5. | Rezultate..... | 67 |
| 5.1. | Calitatea apei potabile în localitățile Cluj Napoca, Zalău și Târgu-Mureș, din prisma concentrațiilor de THMs și precursori..... | 67 |
| 5.1.1. | Sistemul central de aprovizionare cu apă potabilă Cluj Napoca..... | 69 |
| 5.1.2. | Sistemul central de aprovizionare cu apă potabilă Zalău..... | 80 |
| 5.1.3. | Sistemul central de aprovizionare cu apă potabilă Târgu-Mureș..... | 87 |
| 5.1.4. | Concluzii..... | 95 |

| | | |
|--------|--|-----|
| 5.2. | Rezultatele obținute în urma studiului pe bază de chestionar efectuat la cele trei orașe supuse studiului..... | 97 |
| 5.2.1. | Concluzii..... | 104 |
| 5.3. | Caracterizarea riscului în expunerea la THMs – calculul riscului de cancer..... | 105 |
| 5.3.1. | Concluzii..... | 111 |
| 5.4. | Rezultatele biomonitorizării concentrațiilor de THMs din urina umană, în condiții diferite de expunere..... | 111 |
| 5.4.1. | Concluzii..... | 115 |
| 6. | Studiu de caz – sursă de apă subterană..... | 116 |
| 6.1. | Descrierea sistemului central de aprovizionare cu apă și aspecte privind calitatea apei..... | 117 |
| 6.2. | Investigarea pe bază de chestionar a locuitorilor în legătură cu consumul de apă de la rețea..... | 119 |
| 6.3. | Concentrații de THMs în rețeaua de distribuție..... | 124 |
| 6.4. | Riscul de cancer în expunerea la THMs din apa potabilă..... | 130 |
| 6.5. | Concluzii..... | 133 |
| 7. | Concluzii generale..... | 135 |
| 8. | Originalitatea și contribuțiile inovative ale tezei..... | 139 |
| 9. | Bibliografie..... | 140 |
| 10. | Lista de publicații..... | 153 |
| 11. | Anexe..... | 155 |
| | ANEXA 1 – Chestionar privind consumul de apă..... | 155 |
| | Anexa 2 - Chestionar privind colectarea probei din prima urină de dimineață..... | 161 |
| | Anexa 3 – Calculul dozei de expunere, a aportului zilnic și a riscului de cancer la 25 și 35 de ani de expunere..... | 162 |

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

Cuvinte cheie: **Trihalometani (THMs)**

Apă potabilă

Evaluarea expunerii

Biomarker

Chestionar consum apă

Doză de expunere

Risc de cancer

1. Introducere

Efectele asupra sănătății în cadrul diferitelor grupuri populaționale susceptibile (vulnerabile) relaționate condițiilor de mediu sunt caracterizate în cadrul procesului de evaluare a riscului. Rezultatele evaluării riscului sunt utilizate pentru a formula, dezvolta și implementa strategii care să conducă în primul rând la scăderea expunerii și a riscurilor asociate.

Ca etapă a evaluării riscului, evaluarea expunerii unui individ la un agent chimic cuprinde un complex de procese, reprezentând determinarea sau estimarea calitativă sau cantitativă a magnitudinii, frecvenței, duratei și a căii de expunere la un agent și derivații săi a unui organism, sistem sau (sub)populație. Evaluarea expunerii este urmată în procesul de evaluare a riscului de caracterizarea riscului care presupune determinarea calitativă și cantitativă a probabilității apariției unui efect potențial cunoscut a unui agent asupra unui organism, sistem, sau (sub)populație în anumite condiții de expunere. Analiza integrală a expunerii combină estimarea concentrațiilor în mediu (informații legate de sursă și mecanisme) cu descrierea populației expuse, în funcție de profilul de expunere. Măsurătorile biologice de substanțe și metaboliții acestora în țesuturile și fluidele din organism pot fi utilizate pentru estimarea trecută sau prezentă a expunerii la chimicale, în cazurile în care există metode analitice disponibile.

Asigurarea unei ape potabile de o calitate superioară implică strategii de management, care să garanteze controlul componentelor periculoase din apă. Din punctul de vedere al sănătății publice contaminarea apei cu diferiți agenți poluanți, trebuie analizată în termenii impactului acestora asupra stării de sănătate și ca urmare apa menită consumului uman nu trebuie să conțină microorganisme sau substanțe care să constituie un risc pentru sănătatea populației (Directiva 98/83/CE, Legea nr. 458(r1)/2002).

Marea majoritate a bolilor asociate apei sunt transmisibile. Supravegherea microbiologică a apei de băut a fost practică încă de la începutul secolului XX în scopul prevenirii bolilor cu transmitere hidrică, posibilitățile de contaminare cu microorganisme a apei în sistemul de distribuție, precum și deficiențele în tratare fiind cunoscute ca și cauze a epidemiilor hidrice.

Pe de altă parte, rolul apei este major în scăderea incidenței bolilor infecțioase hidrice. A fost demonstrată clar influența surselor de apă supravegheate utilizate pentru nevoi industriale și casnice și a salubrității asupra prevalenței și severității acestor boli.

În prezent dezbaterile cantitate-calitate în aprovizionarea cu apă este pe cale de a fi soluționată în favoarea cantității, marea majoritate a specialiștilor considerând că lipsa apei conduce la efecte severe care pot avea uneori consecințe pe termen mai lung. Degradarea surselor de apă, dar mai ales limitarea lor cantitativă și lipsa accesibilității, determină ca tratarea să ia în considerare surse mai mult sau mai puțin contaminate prin mijloace tehnologice din ce în ce mai complexe. De cele mai multe ori prezența compușilor chimici complecși ca și produșii secundari tratării se constituie în mixturi chimice care reprezintă un real risc pentru sănătate, cu atât mai mult cu cât cunoștințele asupra efectelor acestora încă sunt limitate.

Securitatea microbiologică a apei pentru consumul uman reprezintă și în prezent principala preocupare în ceea ce privește calitatea apei, dar atingerea acestui deziderat implică de cele mai multe ori riscuri date de generarea unor compuși chimici periculoși.

Cel mai important pas în potabilizarea apei și a transmiterii ei către populație evitând riscul transmiterii bolilor infecțioase cu caracter epidemic, este reprezentat de dezinfecție.

Pentru distrugerea agenților patogeni este esențial și foarte comun folosirea agenților chimici reactivi, cum este clorul. Dezinfecția cu clor reduce eficient multe microorganisme patogene, incluzând bacterii și virusuri, acest procedeu utilizându-se atât pentru apa de suprafață, cât și pentru cea de adâncime. Utilizarea dezinfecțanților chimici în tratarea apei, are ca rezultat formarea compușilor secundari dezinfecției. Riscul pe care aceștia îl au asupra sănătății este considerat mic în comparație cu riscurile asociate dezinfecției neadecvate, și este important ca tratarea apei să nu fie compromisă în încercarea de a controla acești produși secundari (OMS, 2008, Lee et al., 2004).

Este cunoscut faptul că orice xenobiotic este un hazard și reprezintă un risc, compuși secundari dezinfecției apei prin clorinare nefăcând excepție. Hazardul începe odată cu expunerea și în consecință, au fost înregistrate tot mai multe dovezi despre riscurile asociate asupra sănătății.

Produșii secundari dezinfecției (DBPs) sunt formați din două clase majore: trihalometanii halogenați (THMs) și acizii haloacetici (HAAs), însumând peste 600 de compuși, care de obicei se găsesc în apele tratate cu clor. Cele mai des întâlnite și studiate forme ale THMs sunt: cloroformul (CHCl_3), bromdiclorometanul (CHCl_2Br), dibromclorometanul (CHClBr_2) și tribromometanul (CHBr_3), conform ISO 10301/1997. Aceștia se formează atât la nivelul stațiilor de tratare, cât și în sistemele de distribuție a apei fiind influențați de tipul și doza de dezinfecțant, caracteristicile și concentrația precursorilor, temperatura și pH-ul apei, precum și timpul de contact. Comunitatea Europeană și OMS au inclus cloroformul în lista substanțelor prioritar periculoase din apă.

Există trei căi importante de expunere umană la THMs: ingestia apei clorinate prin băut, inhalarea și contactul dermic în timpul igienei personale, iar diferite studii epidemiologice și toxicologice au arătat că expunerea la THMs poate avea efecte adverse asupra sănătății umane. De departe cele mai devastatoare efecte sunt cele de tip cancerigen (colon, vezică urinară sau a rectului) alături de afectarea diferitelor organe interne (stomac, creier, pancreas, plămâni sau ficat) și a reproducerii (nașteri cu greutate mică, întârzierea dezvoltării intrauterine, nașteri înainte de termen, malformații congenitale, naștere de făt mort).

Cercetarea noastră prezentată în teza de față a fost fundamentată de acțiunile de combatere a contaminării cu substanțe cancerigene în scopul asigurării calității mediului și sănătății populației în conformitate cu prioritățile strategice europene de mediu și siguranță și și-a propus cunoașterea nivelului de expunere la compuși secundari dezinfecției (trihalometani) din zone urbane având surse de apă și procedee de tratare a acestora diferite; în paralel ne-am propus caracterizarea riscului în expunerea la acești compuși prin studiul efectelor asupra sănătății

umane a unor grupuri populaționale cu grade diferite de expunere. Pentru atingerea acestor obiective am avut în vedere:

- analiza stadiului la nivel național și internațional a datelor privind expunerea la THMs și efectele asupra sănătății;
- elaborarea modelului conceptual al mecanismului de formare a THMs în procesul de tratare al apei;
- elaborarea modelului experimental al monitorizării precursorilor (substanțe organice, clor) și compușilor cancerigeni cercetați - THMs, din apa potabilă;
- evaluarea distribuției spațiale a THMs și expunerii la receptor;
- elaborarea procedurilor privind integrarea în modelul experimental a informațiilor cu caracter populațional;
- estimarea efectelor posibile asupra grupurilor populaționale asociate expunerii la THMs ca substanțe prioritar periculoase din apa în zonele investigate, prin studiul particularităților privind consumul de apă și dezvoltarea unor modele de calcul specifice.

Rezultatele originale ale lucrării au fost diseminate prin susținerea sub formă de poster sau prezentări orale a 6 lucrări la diferite conferințe internaționale și sesiuni de comunicări, prin publicarea 1 articol în revistă cotate ISI, 7 articole cotate BDI, 1 articol cotate CNCSIS C și deasemenea publicarea unei cărți alături de specialiști în domeniu.

2.6. Aspecte calitative ale aprovizionării cu apă potabilă a populației din România

În România, modernizarea, dezvoltarea și extinderea rețelelor de apă potabilă și canalizare este o măsură cerută de Uniunea Europeană; până în anul 2025 sistemele de aprovizionare cu apă trebuie să ajungă la standarde înalte de performanță, privind calitatea și cantitatea de apă potabilă distribuită populației.

Sinteza calității apelor din România în anul 2011 a arătat că la nivel național, aproximativ 65% din totalul populației, beneficiază de apă potabilă din rețeaua publică de alimentare cu apă, din care aproximativ 90% din mediul urban, și 33% din totalul populației rurale (www.rowater.ro).

Alimentarea cu apă potabilă în sistem centralizat a localităților și a populației, pe lângă elementele de confort pe care le aduce locuinței, prezintă avantajul calității și siguranței, datorită posibilităților de tratare, de supraveghere și control permanent al apei introduse în rețea. În ceea ce privește populația deservită, la nivel național, creșterea este direct proporțională cu extinderea rețelelor de distribuție a apei potabile, înregistrându-se un procent de acoperire, în anul 2009, de 55,2% din totalul populației României (www.anrsc.ro).

Calitatea apei potabile și impactul asupra sănătății populațiilor umane au făcut subiectul a numeroase studii la nivel național (Berkesy și colab., 2008, Gurzău și colab., 2013, Roman și

colab., 2013, Miclean și colab., 2009). În ansamblu, România se confruntă cu probleme de calitate microbiologică atât a surselor de apă cât și a apei distribuite populației. În acest context dezinfecția apei, la fel ca și tratarea acolo unde este cazul și prin alte mijloace, este obligatorie și crucială în înlăturarea sau limitarea efectelor de tip infecțios asupra sănătății populației.

În vederea îmbunătățirii calității vieții și a protecției sănătății publice, este necesar ca sectorul serviciilor de furnizare a apei potabile să fie întreținut la standarde optime de funcționare, pentru a se furniza consumatorilor apă sigură, sanogenă, obiectiv ce este sustenabil prin alocarea prioritara de fonduri investiționale de la bugetele locale.

3. Modelul de studiu

Cercetarea noastră s-a desfășurat în perioada 2009-2011 și abordează aspecte integrate ale calității apei și securității consumatorilor în contextul actual al politicilor comunitare, care includ THMs din apa potabilă pe lista substanțelor prioritar periculoase.

Cunoașterea sursei, sorții și concentrației de THMs în apa potabilă în corelație cu evaluarea efectelor asupra sănătății umane, nu constituie numai baza caracterizării riscului, ci oferă informații cruciale, necesare în luarea deciziilor privind reglementările, remedierea, monitorizarea și managementul acestora. Pentru evaluarea expunerii la THMs din apa potabilă și efectele asupra sănătății umane, în studiul de față ne-am propus, efectuarea măsurătorilor, modelelor de estimare despre parametrii utilizați și aproximarea condițiilor de expunere actuală.

Principalele obiective asociate scopului proiectului constau în alcătuirea unor baze de date specifice privind variabilitatea concentrațiilor de THMs ca urmare a procesului de tratare a apei și formarea acestora în rețeaua de distribuție în zone urbane, crearea unui model matematic de caracterizare a riscului în expunerea la THMs a populațiilor umane țintă, evaluarea expunerii la nivel de receptor și biomonitorizarea THMs.

Elaborarea modelului experimental de monitorizare a precursorilor și compușilor studiați s-a efectuat în localitățile Cluj Napoca, Târgu-Mureș și Zalău. Criteriile pentru care aceste localități au fost selectate sunt următoarele:

- mari aglomerări urbane, având sisteme centrale de aprovizionare cu apă de peste 30 ani și unde sursele alternative de apă nu există sau sunt foarte limitate;
- stații de tratare a apei în scop potabil având ca sursă apa de suprafață (lacuri de acumulare și râuri);
- tehnologii cu particularități convenționale de tratare: preclorinare, coagulare/decantare, filtrare, dezinfecție cu clor, individualizate pentru fiecare localitate în funcție de tipul și calitatea sursei de apă (cunoașterea în dinamică a gradului de contaminare de natură organică a surselor de apă);
- starea rețelei de distribuție.

Prezentul studiu a constat în mai multe etape și anume:

Într-o primă etapă au fost măsurate concentrațiile de THMs și de precursori în probe de apă recoltate din fiecare localitate la ieșirea din stația de tratare și din puncte reprezentative ale rețelei de distribuție.

A doua etapă a constat în detalierea evaluării expunerii prin recoltarea suplimentară de probe, în puncte specifice și pe durată determinată din rețeaua de distribuție a celor trei localități.

În a treia etapa a studiului s-a realizat interviuarea unor grupuri de consumatori reprezentative statistic din punct de vedere numeric pentru populația orașelor luate în studiu, în ceea ce privește obiceiurile de consum și utilizarea apei din rețeaua de distribuție.

A patra etapă a constat în caracterizarea riscului în expunerea la THMs (efecte cancerigene) prin model matematic personalizat.

În ultima etapă s-au conceput/definitivat metodele de identificare și evaluarea expunerii prin biomarkeri în urină la un grup de voluntari.

4. Metode de lucru

În cazul studiului de față, după o evaluare preliminară asupra calității apei din cele trei orașe Cluj Napoca, Zalău și Târgu-Mureș, bazate pe date anterioare, caracterizarea calității apei potabile a avut ca scop determinarea concentrațiilor și variațiilor ale THMs și speciile acestora într-un anumit punct de prelevare, pe parcursul unei perioade date. Datorită proceselor complexe de formare a THMs, atât la nivelul stațiilor de tratare, cât și în sistemul de distribuție a apei, a fost necesară evaluarea cantitativă a precursorilor formării THMs, din apa brută și apa tratată.

Punctele de recoltare stabilite au fost: sursa de apă brută, apa preclorinată, apa filtrată (numai în cazul unde s-a realizat preclorinare), apa de la ieșirea din stația de tratare și apa din rețeaua de distribuție. Frecvența de recoltare s-a stabilit în funcție de punctele de recoltare și parametrii analizați.

În anul 2009, în lunile iunie, iulie și august, s-au prelevat în 3-4 etape probe de apă de la sursă de la stațiile Gilău, Vârșolț și Târgu-Mureș, totalizând 47 de probe. La stațiile de tratare a apei, probele au fost colectate la ieșirea din stația de tratare, după clorinare, pentru analiza concentrațiilor de THMs și speciile acestuia (cloroformul, bromdiclormetanul, dibromclormetanul și tribromometanul). De asemenea, au fost colectate 51 de probe de apă din rezervoare și rețeaua de distribuție a celor trei orașe, astfel încât acoperirea zonei să fie uniformă. Parametrii analizați au fost: oxidabilitate, amoniu, nitriți, nitrați, clor rezidual liber, clor rezidual total, trihalometani și speciile acestuia (cloroformul, bromdiclormetanul, dibromclormetanul și tribromometanul).

În localitatea Cluj Napoca în perioada 15 septembrie 2009-2 februarie 2010 s-au prelevat și analizat un număr de 21 de probe de apă din 7 puncte de recoltare din rețeaua de distribuție, astfel încât să se acopere toate cartierele importante cu aglomerări populaționale. Recoltarea săptămânală s-a făcut prin rotația punctelor, fiecare punct fiind recoltat de 3 ori. Pentru aceste

probe prelevate analizele s-au făcut pentru următorii parametri: oxidabilitate, amoniu, nitriți, nitrați, clor rezidual liber, clor rezidual total, trihalometani și speciile acestuia (cloroformul, bromdiclormetanul, dibromclormetanul și tribromometanul).

În localitățile Zalău și Târgu-Mureș, în lunile martie-mai 2011 s-au prelevat probe din rețeaua de distribuție, săptămânal, din trei puncte din rețea, acestea analizându-se pentru parametri oxidabilitate, amoniu, nitriți, nitrați, clor rezidual liber, clor rezidual total, trihalometani și speciile acestuia (cloroformul, bromdiclormetanul, dibromclormetanul și tribromometanul).

Probele de apă sunt considerate probe momentane, acestea au fost prelevate manual, iar tehnicile de prelevare s-au ales conform ISO 5667/4-3.

Probele de apă pentru determinarea precursorilor THMs s-au prelevat conform ISO 5667/1-5, în recipiente de plastic, curate, cu dop filetat, cu o capacitate de 1 l. Fiecare probă s-a prelevat prin umplerea completă a flaconului, după care s-a aruncat apa, s-a reumplut și s-a închis flaconul fără a lăsa în interior spațiu liber, evitând tulburarea.

4.3. Metode de analiză a parametrilor chimici și indicatori din apa brută și potabilă

Pentru analiza parametrilor chimici și indicatori din probele de apă recoltate s-au utilizat următoarele standarde pentru analiză: SR EN ISO 8467/2001 pentru determinarea consumului chimic de oxigen (oxidabilitate), SR ISO 7150-1/2001 pentru determinarea conținutului de amoniu, SR EN 26777-91/2006 pentru determinarea concentrației de nitriți, SR ISO 7890-3/2000 pentru determinarea concentrației de nitrați, SR EN ISO 7393-2/2002 pentru determinarea concentrațiilor de clor rezidual liber și total și SR EN ISO 10301/2003 pentru determinarea concentrațiilor de THMs totali și a speciilor (cloroform, bromdiclormetan, dibromoclorometan și tribromometanul).

4.4. Metodologia de investigare pe bază de chestionar privind consumul de apă și obiceiuri legate de acestea în rândul populației

Estimările realiste în ceea ce privește expunerea la contaminanții din apa potabilă, necesită informații precise cu referire la cantitatea și frecvența consumului de apă potabilă de-a lungul unei zile. S-a conceput un chestionar care a cuprins întrebări în legătură cu obiceiurile de a consuma apă pentru băut și referitoare la alte utilizări ale acesteia, acasă și la locul de muncă.

Studiul s-a desfășurat pe perioada anului 2009. Au fost investigați pe baza chestionarului 629 de subiecți din cele trei localități vizate de studiu: Cluj-Napoca (211 subiecți), Târgu-Mureș (209 subiecți) și Zalău (209 subiecți). Numărul de subiecți reprezentativ pentru fiecare localitate pentru a avea o marjă de eroare de 5%, un nivel de confidență de 85% și o distribuție a răspunsurilor de 50% este de minim 208 subiecți pentru fiecare din cele trei locații. Subiecții au fost ales aleator, singurul criteriu de includere a fost rezidența de minim 10 ani în localitate.

Aceștia au fost informați despre scopul studiului și au semnat un acord scris de participare în studiu, respectându-se regulile de confidențialitate.

4.5. Calculul dozei de expunere la THMs din apa potabilă și riscul de cancer

Calculul dozei de expunere și a aportului zilnic s-a realizat utilizând ultimul model de calculare a dozelor elaborat de către ATSDR (Agenția pentru Substanțe Toxice și Înregistrarea Bolilor din cadrul Centrului de Control al Bolilor aparținând Departamentului de Sănătate și Servicii Populaționale a SUA).

În studiul nostru, doza de expunere și aportul zilnic s-a calculat pentru ingestie și inhalare în cazul cloroformului, pentru adulți cu greutatea standard de 70 de kg utilizând formula dată de ATSDR.

În cazul expunerii pe cale dermică, programul standard de calcul nu generează rezultate, și am utilizat un model de calcul adaptat după Wang și colab., (2007).

Calculul riscului de cancer prin ingestie a pornit de la calculul dozei de expunere zilnică, și s-a utilizat rata standard de ingerare de 2 l apă/zi și o greutate corporală standard de 70 kg la adulți.

Calculul riscului de cancer prin inhalare s-a făcut după modelul ATSDR. Pentru calculul concentrațiilor de cloroform (vapori) în aer s-a utilizat formula data de Sanders (2002).

Calculul riscului de cancer prin expunere dermică a pornit de la calculul dozei de expunere zilnică pentru un adult de 70 de kg și un timp de expunere de 10 minute, utilizând formula data de Wang (Wang și colab., 2007). Riscul de cancer s-a calculat utilizând formula din programul ATSDR.

Acest calcul estimează un exces teoretic al riscului de cancer exprimat ca și proporția dintr-o populație care poate fi afectată de către substanța capabilă să determine dezvoltarea unui cancer, în condițiile unei expuneri pe toata durata vieții (însă el se poate calcula și pentru o durată determinată a expunerii, în cazul nostru, 25 și 35 de ani prin introducerea în ecuația de calcul a duratei expunerii și raportarea la durată medie de viață).

Aceste estimări trebuie privite în contextul variabilelor și asumțiilor implicate în derivarea lor și în complexitatea circumstanțelor generate de opiniile biomedicale, factorii genetici și nu în ultimul rând, al condițiilor de expunere.

4.6. Studiul concentrațiilor de THMs din urina umană

Pentru acest studiu s-au ales două grupuri populaționale diferite, fiecare constituit din 9 persoane. Primul grup de persoane, fără expunere la THMs, a fost ales din localitatea Mocod, județul Bistrița-Năsăud, iar cel de-al doilea grup populațional este reprezentat de grupul populațional cu expunere la THMs ales din localitățile Florești și Cluj Napoca, județul Cluj. Fiecare grup a fost format atât din bărbați cât și din femei, deoarece probele de urină pot fi

influențate de sexul subiecților. Grupul populațional fără expunere la THMs este alimentat cu apă potabilă exclusiv din surse individuale, iar apa nu este supusă niciunui proces de tratare, inclusiv clorinare. Al doilea grup inclus în prezentul studiu a fost selectat din mediul urban și este expus la THMs prin intermediul apei de consum, toți cei 9 subiecți care utilizează apă provenită de la stația de tratare a apei Gilău, din județul Cluj.

Subiecții selectați au fost voluntari sănătoși, fără antecedente medicale cunoscute și raportate, care și-au exprimat acordul în scris pentru participarea la acest studiu. Designul studiului a constat în:

- colectarea unei probe de apă rece și una de apă caldă de la domiciliul subiecților;
- completarea unui chestionar privind utilizarea apei
- aplicarea un chestionar pentru obtinerea de informații legate de ultima expunere la THMs relaționată colectării probei de urină.

Subiecții neexpuși au fost vizitați o singură dată acasă, în localitatea Mocod colectând acordul scris, probe de apă și probe de urină, concomitent cu efectuarea de chestionare.

Grupul subiecților expuși la THMs a fost investigat în două condiții experimentale diferite, pe durata a două zile consecutive: prima etapa a constat în utilizarea apei de rețea limitată cantitativ și a doua etapă utilizarea apei într-o cantitate crescută de apă de la rețea pentru băut, gătit și igienă personală.

Pentru analiza THMs s-a recoltat proba de urină din prima micțiune de dimineață, după 24 de ore de expunere/neexpunere la apă potabilă.

Analiza nivelelor de THMs total și compuși din urină a fost efectuată la 1-3 ore de la prelevarea probelor, care au fost păstrate la rece (4⁰C) până la momentul analizării. Pentru analiză au fost adăugate 3 g de clorură de potasiu în flacoane și s-au transferat 12 ml de urină, după păstrarea anterioară a acesteia la temperatura camerei. Proba a fost amplasată în autosampler și s-a încălzit la 85⁰C timp de 40 de minute, apoi s-a efectuat injecția în faza gazoasă. La fiecare set de 6 probe analizate, s-a efectuat o probă martor cu apă distilată și o probă de control prin adăugarea a 2 μl de soluție THM cu o concentrație de 200 μg/ml. Analiza probelor de apă și urină pentru determinarea THMs și a compușilor s-a efectuat prin gaz-cromatografie GC-2010 cu captură de electroni (GC-ECD) și un autosampler Shimadzu AOC 5000HS.

S-a calculat aportul de THMs prin ingestie și inhalare pentru valorile măsurate ale THMs din probele de apă prelevate de la robinetul subiecților. Concentrațiile de THMs luate în considerare au fost cloroformul și bromdiclormetanul, măsurate în apa rece pentru ingestie și cele măsurate în apa caldă pentru inhalare. De asemenea s-au folosit datele individuale preluate din chestionarul aplicat privind consumul de apă, durata dușului/băii și dimensiunea camerei de baie.

5. Rezultate

5.1. Calitatea apei potabile în localitățile Cluj Napoca, Zalău și Târgu-Mureș, din prisma concentrațiilor de THMs și precursori

Evaluarea expunerii la trihalometani (THMs) și calculul dozei de expunere, a aportului zilnic și a riscului de cancer s-a efectuat pentru populația din cele trei localități din studiu. Pentru că generarea THMs este dependentă de randamentul treptelor de tratare anterioare clorinării apei, pentru fiecare sistem centralizat de aprovizionare cu apă potabilă s-a investigat evoluția precursorilor THMs (compuși organici cu azot și clor rezidual liber), atât la nivelul stației de tratare cât și în rețeaua de distribuție. Scopul acestor determinări a fost analizarea randamentului stațiilor de tratare și estimarea nivelelor precursorilor care duc la formarea THMs atât la ieșirea din stația de tratare cât și de-a lungul rețelei de distribuție a apei potabile.

Rezultatele au aratat aspecte comune dar și particulare a celor trei sisteme centrale de aproviz cu apa. Alegerea procedeeleor de tratare a apei în scop potabil este impusă de calitatea apei brute (în principal de calitatea microbiologică), dar și de lungimea sau starea rețelelor de distribuție.

Localitățile luate în studiu (Cluj Napoca, Zalău și Târgu-Mureș) beneficiază de surse de apă brută constituite din corpuri de apă de suprafață, cu diferite grade de contaminare. Tratarea acestora se realizează în cadrul stațiilor de tratare de la Gilău- județul Cluj; Vârșolț- județul Sălaj și Târgu-Mureș pentru județul Mureș.

Sursele de apă investigate prezintă caracteristici chimice mai mult sau mai puțin variabile, tratarea constând în procedeele convenționale: coagulare/decantare, filtrare rapidă și dezinfecție cu clor. În cazul stației de tratare Vârșolț se mai adaugă o treaptă de pretratare înainte de coagulare/decantare - preclorinarea, iar pentru stația de la Târgu-Mureș se utilizează oxidarea cu permanganat de potasiu din anul 2010, înainte pretrarea constând în clorinare.

Sistemele de distribuție a apei în cele trei localități, având o vechime de peste 30 de ani, erau la momentul studiului într-un proces de modernizare și de înlocuire a conductelor vechi.

Evaluarea cantitativă și calitativă a THMs și precursorilor în sistemele centrale de aprovizionare cu apă a localităților Cluj Napoca, Zalău și Târgu-Mureș s-a făcut prin colectarea unui număr de 137 de probe de apă și analizarea lor pentru următorii parametri: oxidabilitate, amoniu, nitriți, nitrați, clor rezidual liber și total, THMs (cloroform, bromdiclormetan, dibromclormetan și tribromometanul). Selectarea punctelor de recoltare s-a făcut astfel încât să se acopere toate treptele de tratare la nivelul stațiilor, cât și rețeaua de distribuție.

Parametrii selectați s-au analizat în apa brută, apa tratată și apa din rețea pentru a oferi informații nu numai asupra contaminării apei potabile, ci și a posibilităților de generare a THMs în funcție de ciclul azotului.

Într-o primă etapă, iunie-august 2009, s-au recoltat în 3-4 etape probe de apă pe trepte de tratare și din rețeaua de distribuție din Cluj Napoca, Zalău și Târgu-Mureș - total 98 de probe

În a doua etapă s-au recoltat probe de apă numai din rețeaua de distribuție, astfel:

- Cluj Napoca, septembrie 2009-februarie 2010 - 21 de probe,
- Zalău și Târgu-Mureș, martie-mai 2011, câte 9 probe din fiecare localitate.

În rețeaua de distribuție a localităților Târgu-Mureș și Zalău, s-au prelevat probe de apă pentru măsurarea concentrațiilor de THMs și precursori, în acele puncte din rețea unde în etapa de analiză din vara anului 2009 s-au identificat concentrații crescute ale acestora în rețea.

Calculul randamentului unei stații de tratare s-a efectuat pentru precursorii THMs (oxidabilitate, amoniu, nitriți și nitrați) și presupune aprecierea procentuală a nivelului unui parametru urmărit, rămas în apa tratată ca urmare a unui procedeu tehnologic.

5.1.1 Sistemul central de aprovizionare cu apă potabilă Cluj Napoca

La **stația de tratare a apei Gilău**, la momentul efectuării studiului, apa brută provenea din lacul de acumulare Tarnița. Pentru evaluarea expunerii la THMs din apa potabilă pentru localitatea Cluj Napoca s-au analizat precursorii pe flux tehnologic și în rețeaua de distribuție a orașului din 40 probe de apă. La fiecare etapă de recoltare (iunie-august) s-a prelevat câte o probă din apa brută de la intrarea apei în stația de tratare, o probă din apa decantată, una din apa filtrată și una din apa de la ieșirea din stația de tratare (complet tratată, clorinată). La nivelul orașului s-au prelevat probe din 7 rezervoare și 11 puncte din rețea, care acoperă toate cartierele importante ca suprafață, dar și ca număr de locuitori.

Rezultatele au arătat că sursa de apă investigată prezintă caracteristici variabile moderate în ceea ce privește materia organică azotoasă, ca precursor al THMs. Analiza fluxului tehnologic de tratare a apei a arătat că posibilitatea de generare a THMs există, dar este mai redusă la nivelul stațiilor de tratare.

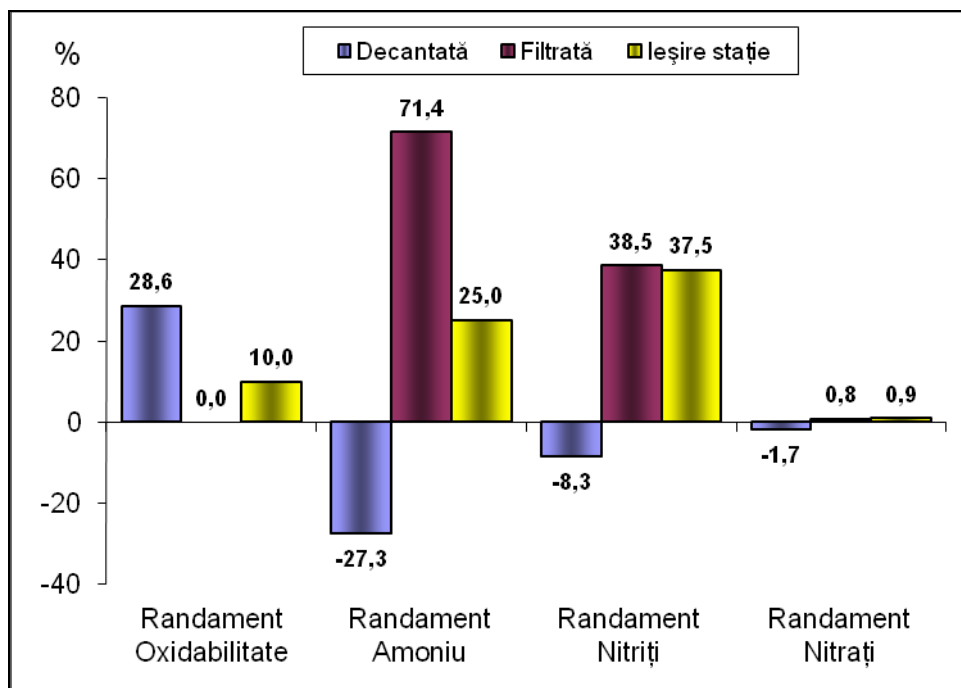


Figura 12. Randamentele de reducere a materiei organice azotoase la stația Gilău – 17.07.2009

Pentru ca treptele de tratare să fie eficiente acestea trebuie să reducă concentrațiile parametrilor indicatori (oxidabilitate, nitriți) pe măsură ce se succed procedeele de tratare. În cazul **stației Gilău** randamentele (%) de reducere a materiei organice azotoase pe diferite trepte de tratare au fost calculate pentru oxidabilitate, amoniu, nitriți, nitrați și a fost cuprins între 0-70% (fig. 12).

În fig. 13 prezentăm concentrații medii lunare pentru toate punctele de recoltare și parametrii analizați, considerați precursori ai THMs din rețeaua de distribuție a localității Cluj Napoca. Se observă că oxidabilitatea și nitrații au avut cea mai mare valoare medie în luna ianuarie 2010 (1,46 mg/l, respectiv 1,02 mg/l). Pentru amoniu și nitriți nu au fost calculate valori medii deoarece majoritatea determinărilor au evidențiat valori care s-au situat sub limita de detecție a metodei de analiză (<0,003 mg/l și respectiv <0,005 mg/l).

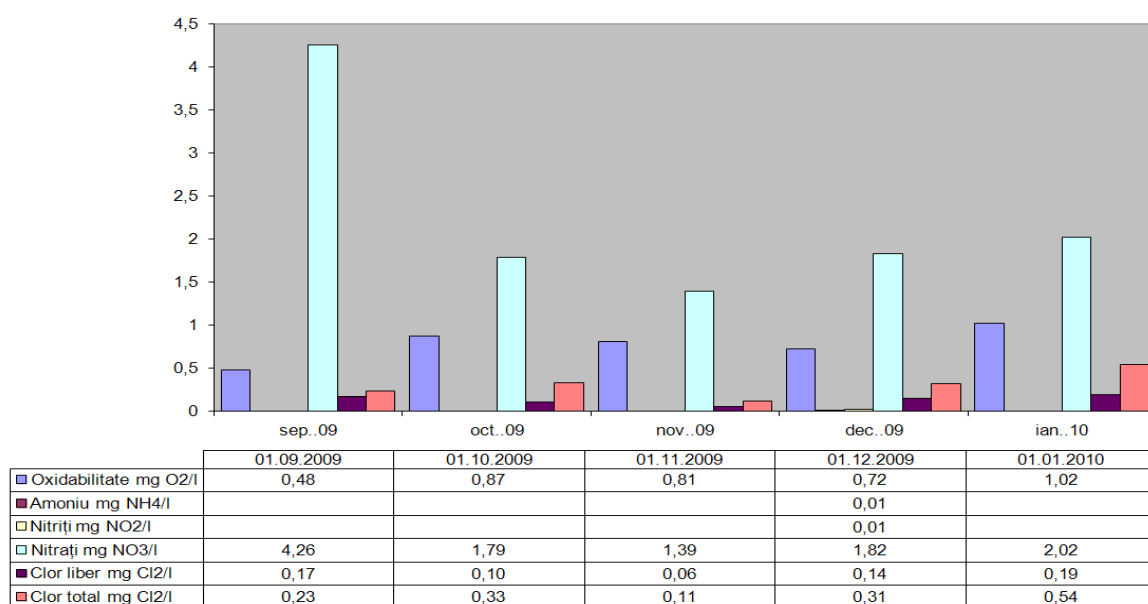


Figura 13. Nivele ale precursorilor THMs în rețeaua de distribuție a localității Cluj Napoca, septembrie 2009-februarie 2010 (medii lunare)

În ceea ce privește clorul rezidual liber, acesta a avut valori medii lunare mici cuprinse între 0,06 și 0,19 mg/l. Raportul clor rezidual liber/clor rezidual total a fost situat sub 80% (între 30% și 45%).

5.1.2. Sistemul central de aprovizionare cu apă potabilă Zalău

La fiecare etapă de recoltare (iunie-august 2009) s-a prelevat câte o probă din apa brută de la intrarea apei în stația de tratare, o probă din apa decantată, una din apa filtrată și una din apa de la ieșirea din stația de tratare (clorinată). La nivelul orașului, s-au prelevat probe din cele 3 mari rezervoare și din 8 puncte diferite din rețea, care acoperă toate cartierele importante ca suprafață, dar și ca număr de locuitori.

La nivelul stației de tratare, filtrarea a fost eficientă, având un randament pozitiv, doar în ceea ce privește corectarea nivelului oxidabilității și a nitriților, în timp ce pentru reducerea

nivelului amoniului din apă a avut un randament negativ neintervenind deloc asupra nivelului nitraților. Oxidabilitatea apei a fost diminuată cu 42,53% prin decantare și cu 20,2% prin clorinare, procedeu de dezinfecție care însă a avut un randament negativ asupra nivelului nitraților generând chiar o creștere a conținutului acestora în apa la ieșirea din stație (fig. 17).

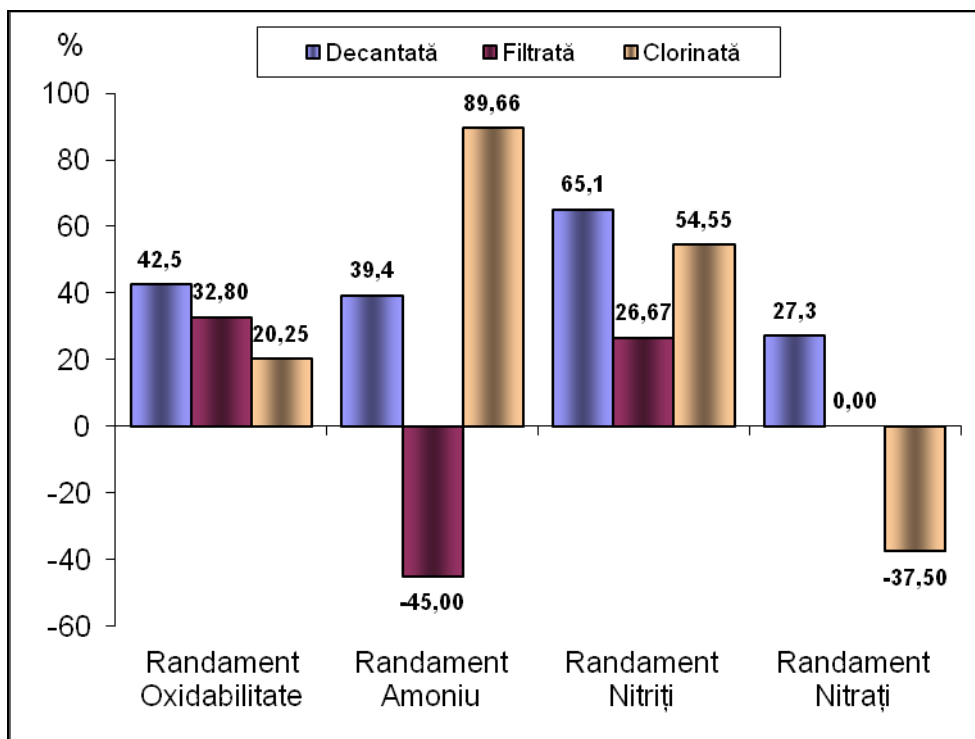


Figura 17. Randamentele de reducere a materiei organice azotoase la stația Vârșolț – Zalău – 15.07.2009

În ceea ce privește evoluția lunară a valorilor de THMs în sistemul de aprovizionare cu apă, maximele concentrațiilor au fost:

- Iunie: ieșire stație de tratare-50,63 $\mu\text{g/l}$, rezervor (Brădet)-75,64 $\mu\text{g/l}$, rețea (str. Mihai Viteazul)-103,58 $\mu\text{g/l}$,
- Iulie: ieșire stație de tratare-59,96 $\mu\text{g/l}$, rezervor (Dumbrava)-78,67 $\mu\text{g/l}$, rețea (str. Mihai Viteazul)-86,02 $\mu\text{g/l}$,
- August: ieșire stație de tratare-68,25 $\mu\text{g/l}$, rezervor (Ortelec) – 91,34 $\mu\text{g/l}$, iar în 5 puncte din rețea s-a depășit LMA, cu valori de până la 116,79 $\mu\text{g/l}$ (tabel 13).

Tabel 13. Puncte de recoltare și rezultatele analizelor pentru THMs și specii – Zalău
iunie-august 2009

| | THMs | Cloroform | Bromdiclormetan | Dibromclormetan | Tribromometan |
|--------------------------------------|--------|-----------|-----------------|-----------------|---------------|
| 25.06.2009 | μg/l | μg/l | μg/l | μg/l | μg/l |
| Ieșire stație | 50,63 | 28,15 | 15,67 | 6,81 | < 4,00 |
| Rezervor Brădet | 75,64 | 46,11 | 21,34 | 8,19 | < 4,00 |
| Rețea str. A. Iancu | 78,19 | 47,50 | 21,91 | 8,78 | < 4,00 |
| Rețea P-ța 1 Dec. 1918 | 88,64 | 57,32 | 22,54 | 8,78 | < 4,00 |
| Rețea str. Mihai Viteazul | 103,58 | 67,05 | 26,9 | 9,63 | < 4,00 |
| Rețea str. Lt. Col. Pretorian | 71,72 | 42,74 | 20,79 | 8,19 | < 4,00 |
| 15.07.2009 | | | | | |
| Ieșire stație | 59,96 | 37,68 | 15,90 | 6,38 | < 4,00 |
| Rezervor Brădet | 75,76 | 45,76 | 21,65 | 8,35 | < 4,00 |
| Rețea str. A. Iancu | 78,89 | 47,70 | 22,50 | 8,69 | < 4,00 |
| Rețea P-ța 1 Dec. 1918 | 80,11 | 48,80 | 22,60 | 8,71 | < 4,00 |
| Rețea str. Mihai Viteazul | 86,02 | 52,01 | 24,44 | 9,57 | < 4,00 |
| Rezervor Dumbrava | 78,67 | 47,85 | 22,19 | 8,63 | < 4,00 |
| 05.08.2009 | | | | | |
| Ieșire stație | 68,25 | 41,24 | 17,97 | 7,55 | 1,47 |
| Rezervor Ortelec | 91,34 | 56,14 | 24,21 | 9,61 | 1,37 |
| Rețea str. Dumbrava | 9,04 | 9,04 | <4,00 | <4,00 | <1,00 |
| Rețea str. Mihai Viteazul | 112,57 | 73,14 | 28,10 | 10,03 | 1,30 |
| Rețea str. T. Vladimirescu | 116,79 | 76,41 | 28,80 | 10,32 | 1,26 |
| Rețea str. Mihai Viteazul nr. 23A | 102,01 | 64,87 | 26,12 | 9,68 | 1,32 |
| Rețea str. Torentului | 100,37 | 63,03 | 25,95 | 9,92 | 1,46 |
| Rețea str. A. Iancu | 102,24 | 63,02 | 26,97 | 10,70 | 1,55 |

5.1.3. Sistemul central de aprovizionare cu apă potabilă Târgu-Mureș

La stația de tratare a apei Târgu-Mureș se procesează apă din râul Mureș, apă brută caracterizată printr-o contaminare microbiologică importantă și o instabilitate mare a parametrilor indicatori (Domahidi, 1996). Clorinarea se face numai după tratarea apei prin preoxidare, coagulare-decantare și filtrare, nepracticându-se rechlorinarea la nivelul rezervoarelor din oraș.

La fiecare etapă de recoltare (iunie-august) s-a prelevat câte o probă din apa brută de la intrarea apei în stația de tratare, o probă din apa decantată, una din apa filtrată, una din apa clorinată și una de la ieșirea din stația de tratare. La nivelul orașului s-au prelevat probe din 4

rezervoare și 11 puncte diferite din rețea, care acoperă toate cartierele importante ca suprafață, dar și ca număr de locuitori.

La stația de tratare Târgu-Mureș se prelucrează apa provenită dintr-un râu, ca urmare procesul trebuie să fie dinamic, adaptat modificărilor calitative ale sursei, care survin foarte rapid. Eficiența treptelor tehnologice a variat în funcție de specificul etapei și de parametrul studiat. Astfel procedeul de decantare a avut un randament pozitiv de la 3,6% pentru corectarea nivelului nitraților până la 63,5% privitor la reducerea cantității de nitriți în timp ce filtrarea a fost cel mai eficientă pentru reducerea nivelului de amoniac având un randament negativ pentru nitriți și nitrați. Clorinarea a influențat în mod pozitiv reducerea nivelului oxidabilității dar mai ales al amoniacului și nitriților, pentru reducerea acestora din urmă, calculându-se un randament extrem de mare de 92,1%, în schimb a favorizat creșterea cantității de nitrați din apă (fig. 19).

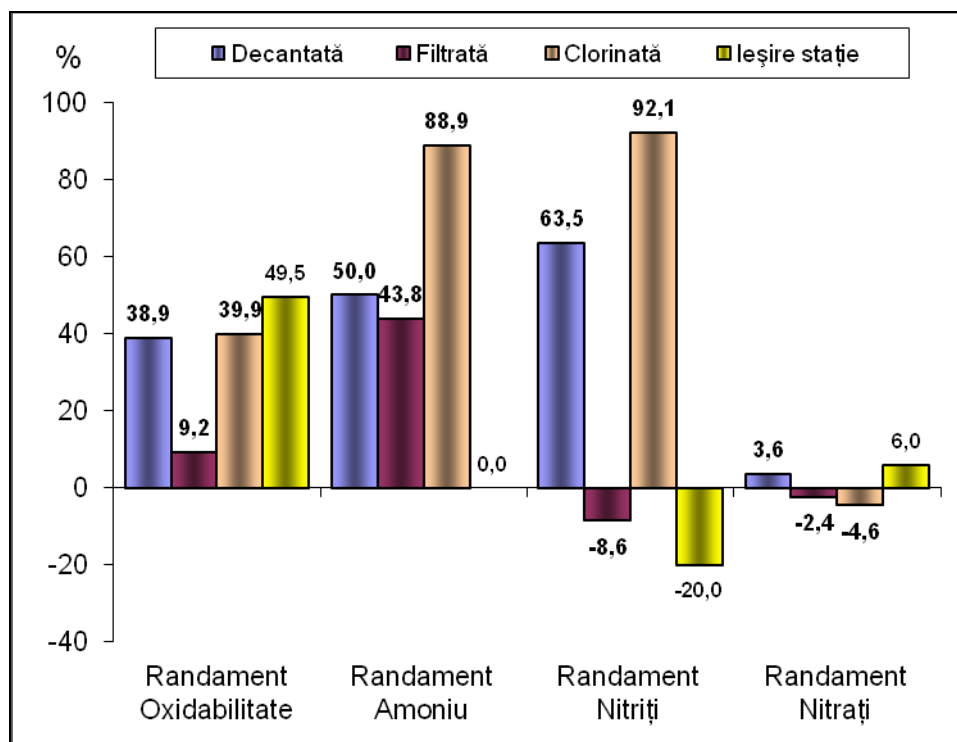


Figura 19. Randamentele de reducere a materiei organice azotoase la stația Târgu-Mureș – 13.07.2009

În ceea ce privește evoluția lunară a valorilor de THMs în sistemul de aprovizionare cu apă, maximele concentrațiilor au fost:

- Iunie: valoarea concentrațiilor THMs la ieșirea din stația de tratare - 61,60 $\mu\text{g/l}$, rezervoar (Castel) - 72,11 $\mu\text{g/l}$, iar în rețea – 89,24 $\mu\text{g/l}$ (str. Papiu Ilarian),
- Iulie: ieșire stație de tratare – 82,87 $\mu\text{g/l}$, rezervor (Trebely) – 92,24 $\mu\text{g/l}$, iar în rețea - 90,64 $\mu\text{g/l}$ (str. Bărăganului),
- August: ieșire stație – 80,18 $\mu\text{g/l}$, iar în rețea s-au înregistrat 2 valori peste limita de 100 $\mu\text{g/l}$, pe str. Gh. Doja, nr.287 și nr. 89, cu concentrații de 101,58 $\mu\text{g/l}$, respectiv 100,95 $\mu\text{g/l}$ (tabel 20).

Tabel 20. Puncte de recoltare și rezultatele analizelor pentru THMs și specii – Târgu-Mureș, iunie-august 2009

| | THMs | Cloroform | Bromdiclormetan | Dibromclormetan | Tribromometan |
|-------------------------------|--------|-----------|-----------------|-----------------|---------------|
| 16.06.2009 | μg/l | μg/l | μg/l | μg/l | μg/l |
| Ieșire stație | 61,60 | 50,17 | 11,43 | < 4,00 | < 4,00 |
| Rezervor Castel | 72,11 | 60,16 | 11,95 | < 4,00 | < 4,00 |
| Rezervor Verii | 69,33 | 57,13 | 12,20 | < 4,00 | < 4,00 |
| Rețea - str. Gh.Doja | 71,42 | 54,69 | 12,05 | 4,68 | < 4,00 |
| Rețea str. Papiu Ilarian | 89,24 | 71,13 | 13,36 | 4,75 | < 4,00 |
| Rețea str. Apicultorilor | 76,03 | 63,05 | 12,98 | < 4,00 | < 4,00 |
| 13.07.2009 | | | | | |
| Ieșire stație | 82,87 | 67,19 | 11,32 | 4,36 | < 4,00 |
| Rezervor Suceava | 88,01 | 70,26 | 13,07 | 4,68 | < 4,00 |
| Rezervor Trebely | 92,24 | 74,44 | 13,30 | 4,50 | < 4,00 |
| Rețea str. Bărăganului | 90,64 | 74,03 | 12,24 | 4,37 | < 4,00 |
| Rețea str. Godeanu | 81,4 | 65,08 | 11,99 | 4,39 | < 4,00 |
| Rețea str. Gh. Marinescu | 82,33 | 65,77 | 13,83 | 4,73 | < 4,00 |
| 12.08.2009 | | | | | |
| Ieșire stație | 80,18 | 60,16 | 15,12 | 4,90 | <1,00 |
| Rețea str. Voinicești | 79,23 | 59,55 | 14,82 | 4,86 | <1,00 |
| Rețea str. Barajului | 92,63 | 71,26 | 16,33 | 5,04 | <1,00 |
| Rețea str. Gh. Doja (nr. 287) | 101,58 | 78,24 | 18,09 | 5,25 | <1,00 |
| Rețea str. Gh. Doja (nr. 89) | 100,95 | 77,40 | 18,40 | 5,15 | <1,00 |
| Rețea str. 22 Dec. 1989 | 85,88 | 64,78 | 15,95 | 5,15 | <1,00 |

Evaluarea precursorilor THMs (materie organică și clor) a demonstrat că generarea THMs poate continua în rețeaua de distribuție, aceasta accentuându-se acolo unde se folosește rechlorinarea la nivelul rezervoarelor de stocare a apei din oraș (Zalău), și unde au fost asociate cu depășiri ale concentrației maxime admise (6 probe din puncte situate la nivelul rețelei de distribuție în Zalău, cu valori cuprinse între 100,37 μg/l și 116,79 μg/l; iar în Târgu-Mureș s-au identificat în rețea 2 probe cu valori de 100,95 și respectiv 101,58 μg/l). Pentru localitatea Cluj Napoca nivelele de THMs nu depășesc LMA de 100 μg/l în nicio probă din cele analizate (ieșire stație tratare, rezervoare sau rețea de distribuție). Generarea THMs poate fi împiedicată la finalul

procesului de tratare sau în rețea prin tratarea anterioară riguroasă care să reducă conținutul de materie organică, sau prin existența unei rețele de distribuție bine întreținută. Identificăm ca o posibilă cauză de generare a THMs în rețeaua de distribuție existența de biofilme purtătoare de materie organică azotoasă, care crește necesarul de clor pentru atingerea pragului de siguranță microbiologică și totodată crește riscul de formare a THMs în rețea.

Ca o comparație între cele trei localități putem menționa că s-au identificat valori crescute ale concentrațiilor de THMs în Zalău, urmat de Târgu-Mureș și Cluj Napoca. În cele trei localități, formarea THMs începe în stația de tratare odată cu clorinarea și se continuă până într-un punct din rețeaua de distribuție, aceste valori cresc până la nivelul rezervoarelor și apoi au tendința de a scădea în rețea. În ceea ce privește prezența speciilor de THMs acestea nu au fost identificate constant în toate localitățile sau în toate probele de apă. Specia predominantă identificată în cele mai mari concentrații în toate probele de apă a fost cloroformul, cea mai rară specie și identificată la concentrațiile cele mai mici a fost tribromometanul. Nivelele ridicate de THMs totali sunt puternic influențate de calitatea apei brute, randamentul stațiilor de tratare, procedeul de hiperclorinare sau reclorinare la nivelul rezervoarelor de înmagazinare și starea conductelor de distribuție a apei potabile. Stațiile de tratare studiate, prin tehnologiile utilizate, furnizează la ieșirea din stația de tratare apă ce corespunde standardelor de calitate din punctul de vedere al nivelului indicatorilor analizați, cu toate că prin utilizarea procedeelelor adiționale de tratare s-au creat premisele formării de THMs cu afectarea secundară a sănătății populației. Pentru evaluarea expunerii la THMs din apă și caracterizarea riscului este necesară stabilirea exactă a căilor de expunere predominante.

5.2. Rezultatele obținute în urma studiului pe bază de chestionar efectuat la cele trei orașe supuse studiului

În scopul protecției sănătății publice, situația ideală este reprezentată de o monitorizare frecventă a criteriilor esențiale în calitatea apei: nivele de inactivare a microorganismelor, nivelele turbidității și THMs în apa clorinată concomitent cu nivele minime ale clorului rezidual liber și controlul contaminării bacteriologice în sistemul de distribuție.

Studiul pe bază de chestionar, desfășurat în perioada iulie-septembrie 2009 a investigat 629 de subiecți din cele trei localități din studiu: Cluj Napoca (211 subiecți), Târgu-Mureș (209 subiecți) și Zalău (209 subiecți), aleși aleator, singurul criteriu de includere fiind rezidența de minim 10 ani în localitate. Aceștia au fost chestionați cu privire la utilizarea apei pentru băut cât și în alte scopuri acasă și la locul de muncă, păstrându-se confidențialitatea datelor personale, iar participanții semnând un acord de participare.

Prima secțiune din chestionarul pentru consumul individual de apă (secțiunea A) a cuprins întrebări despre caracteristicile demografice, sexul participantului, vârsta și anii de pregătire (anii de școală).

Secțiunile B și C din chestionarul aplicat a furnizat informații despre consumul propriu de apă atât acasă, cât și la locul de muncă. Aceste secțiuni s-au referit la tipul de apă consumată

(de la rețea, de la izvor sau îmbuteliată), apa utilizată pentru gătit, preparat băuturi și băut, consumul mediu și opinia despre caracteristicile estetice ale apei (gust, miros).

Secțiunea D din chestionarul aplicat celor 629 de persoane a cuprins întrebări despre stilul de viață și alte expuneri la apă, prin tipul de igienă personală (duș, baie sau ambele), durata, temperatura la care se face igiena, frecvența cu care o persoană merge la bazine interioare sau exterioare și caracteristicile organoleptice ale apei la bazin.

Rezultatele au arătat că peste 80% dintre subiecții intervievați au declarat că au rezidența în localitate de peste 20 de ani. Lotul de subiecți chestionați a avut o medie de vârstă de 42 de ani, fiind alcătuit preponderent din femei (64%), majoritatea subiecților având studii superioare. Tipul de apă utilizat acasă sau la locul de muncă arată diferențe mari între subiecții investigați,

S-au observat asociații statistice semnificative între consumul de apă potabilă în funcție de vârsta, sexul și localitățile de rezidență a subiecților. În ansamblu, în cele trei localități, apa de la rețea este utilizată pentru prepararea hranei, a unor băuturi (ceai, cafea), pentru băut folosindu-se în principal apa îmbuteliată (fig. 24).

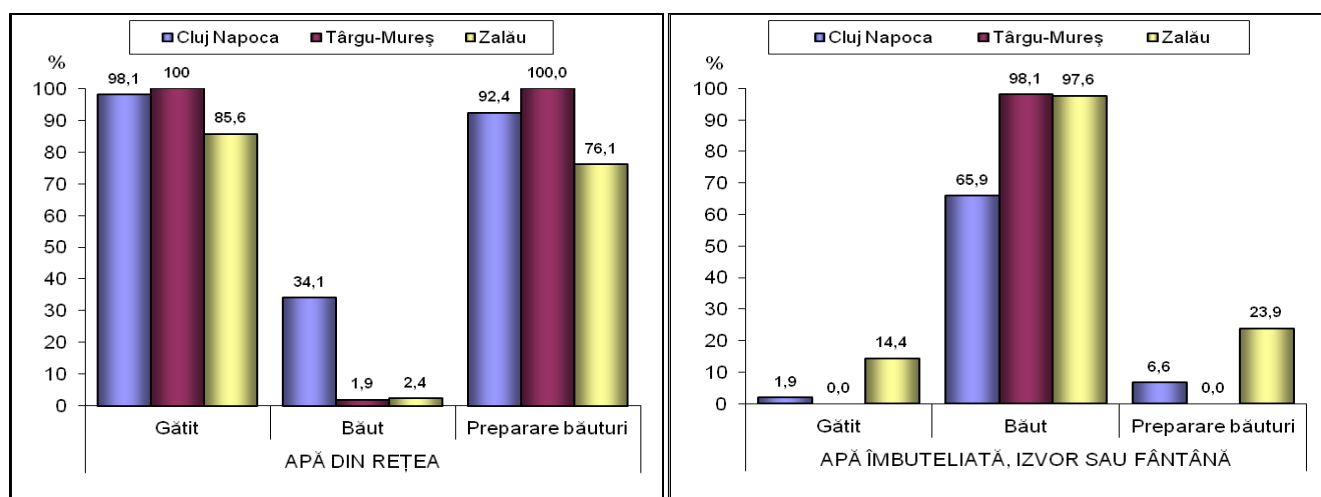


Figura 24. Informații generale asupra utilizării apei în locuințe

În majoritatea cazurilor estimarea calității apei de către subiect este puternic influențată de proprietățile organoleptice, în special de gust, care încurajează sau limitează consumul.

În medie consumul de apă în locuință depășește 10 m³ în toate cele trei localități, iar consumul de apă îmbuteliată este pentru localitatea Cluj Napoca mai mic de 7 l/săptămână pentru 42,2% din populația chestionată, iar pentru localitățile Târgu-Mureș și Zalău mai mare de 6 l/săptămână pentru 92,3% și respectiv 87,1% din cei chestionați (fig. 25).

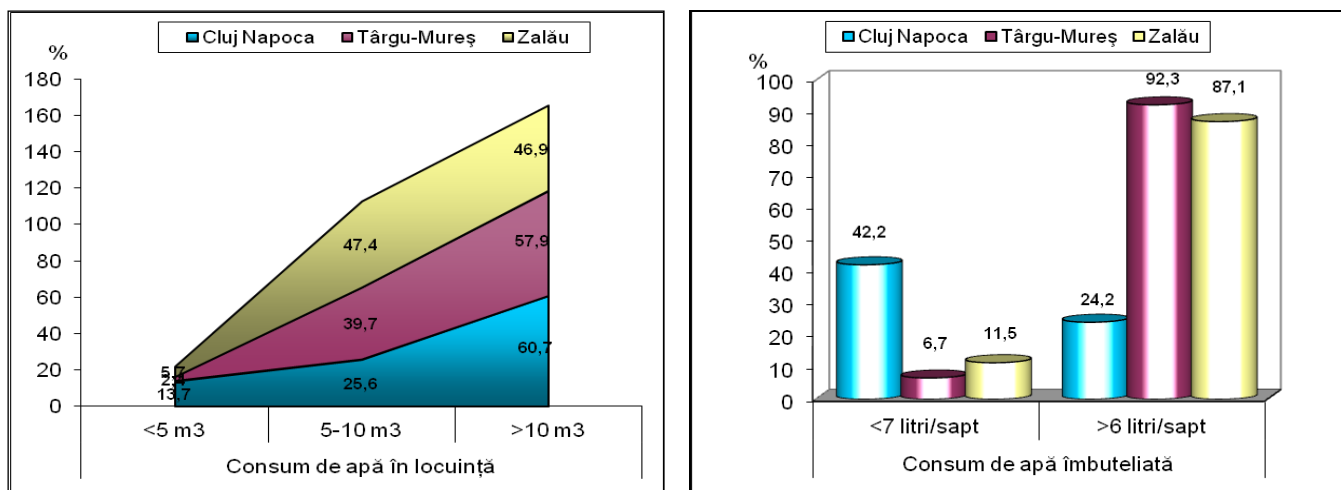


Figura 25. Consumul mediu de apă /zi

Diferențierea subiecților în funcție de sex arată că în cazul sexului masculin consumul zilnic de apă este mai mare în comparație cu cel feminin, în cele trei localități din studiu, diferența fiind mai mare pentru Târgu-Mureș și Zalău (fig. 26).

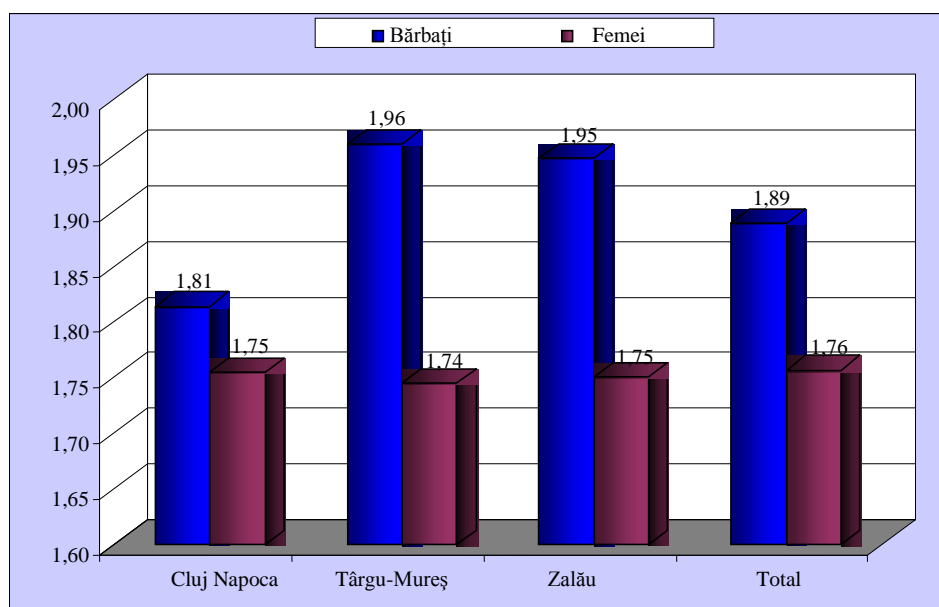


Figura 26. Consumul mediu de lichide pe localități și sexe (l/zi)

În localitatea Cluj Napoca peste 80% din subiecții chestionați au declarat că apa de la rețea nu are gust sau miros specific de clor, în timp ce în localitățile Târgu-Mureș și Zalău peste 30% dintre respondenți refuză să consume apă de la rețeaua publică din cauza mirosului sau gustului de clor.

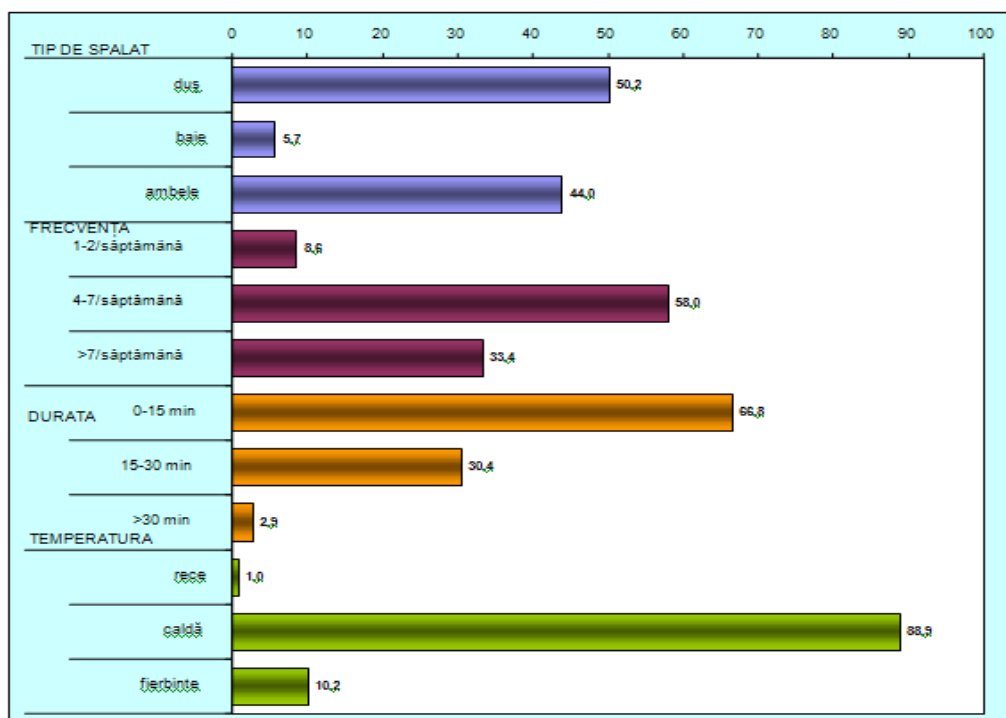


Figura 28. Utilizarea apei pentru igienă personală la total chestionați (Gurzău și colab., 2011)

Indiferent de caracteristicile organoleptice ale apei de rețea, populația o utilizează pentru igienă personală, majoritatea celor cuprinși în studiu declarând că fac duș/baie (50,2%/44,0%) cu o frecvență de 4-7 ori pe săptămână (58%), pe o durată de maxim 15 minute (66,8%) la o temperatură a apei de aproximativ 37-38⁰C (88,9%).

Tendința generală este de scădere a consumului de apă pentru băut de la rețelele publice de aprovizionare, motiv pentru care, calea de expunere la THMs din apă se face prin igiena personală,

În prezent se consideră că asigurarea unei cantități de apă suficiente este mai importantă decât calitatea în special organoleptică, considerându-se ca lipsa apei și a sanitației conduce la boli transmisibile care pot fi devastatoare în comunitățile umane; sistarea aprovizionării cu apă a unei comunități este o decizie riscantă din punct de vedere al sănătății publice.

Gustul și mirosul apei de la robinet (caracteristici organoleptice) s-au corelat cu concentrații crescute de THMs, iar 2 treimi dintre cei intervievați au avut concentrații măsurate de THMs în apă peste 70 μg/l, fapt semnalat și prin mirosul sau gustul deranjant al apei (tabel 25). Dincolo de formarea compușilor secundari dezinfecției (THMs), gustul și mirosul de clor constituie cea mai mare problemă de care sunt nemulțumiți consumatorii de apă potabilă (Milmo, 2006). Datorită gustului de clor al apei de la rețea, consumatorii preferă apa îmbuteliată, dar acest fapt duce la costuri economice și ecologice mai mari (Milmo, 2006). Cercetări care au studiat efectele senzoriale indirecte ale clorinării apei au stabilit o relație între gustul/mirosul apei și generarea de produși secundari dezinfecției (Heim și Dietrich, 2007).

Tabel 25. Concentrațiile de THMs și caracteristicile organoleptice ale apei potabile
(Gurzău și colab., 2011)

| Trihalometani | N | Miros neplăcut(%) | Gust neplăcut(%) |
|----------------------|----------|--------------------------|-------------------------|
| <70μg/L | 209 | 13.88 | 10.05 |
| >70μg/L | 418 | 41.87 | 40.19 |

Riscul asupra sănătății populației rezultat din expunerea la THMs este asociat cu variabilitatea ingerării apei, speranța de viață, temperatura apei reci, temperatura apei la duș, cantitatea de clor rezidual liber, cinetica formării THMs, cantitatea și caracteristicile substanțelor organice din apă, dimensiunile încăperii de baie sau a cabinei de duș, debitul de apă, absorbția dermică a THMs sau durata dușului (Xu și Weisel, 2006, Chowdhury și Champagne, 2009).

5.3. Caracterizarea riscului în expunerea la THMs – calculul riscului de cancer

Caracterizarea riscului, ultimul pas al evaluării riscului, presupune caracterizarea potențialelor efecte asupra stării de sănătate care apar la un anumit contaminant.

Utilizând modelul menționat (ATSDR) s-a calculat riscul de cancer la 25 și 35 de ani de expunere la cloroform din apa potabilă pe cale digestivă, inhalatorie și dermică. În model s-au utilizat mediile concentrațiilor cloroformului în apa din rețeaua de distribuție, pentru fiecare localitate astfel:

- Cluj Napoca - perioada septembrie 2009-februarie 2010 (21 de probe),
- Zalău - iunie-august 2009 și martie-mai 2011 (22 probe),
- Târgu-Mureș - perioada iunie-august 2009 și martie-mai 2011 (20 de probe).

S-au luat în calcul aceste perioade pentru a avea un număr similar de probe analizate, dar și pentru faptul că în orașul Cluj Napoca în această perioadă (septembrie 2009-februarie 2010) s-au înregistrat cele mai mari concentrații de THMs.

În cazul celor trei localități investigate, caracterizarea riscului de cancer în expunerea la cloroform a arătat că riscul de cancer în expunerea de 25 de ani este predominat prin inhalare (E-05), urmat de riscul prin ingerare (E-06) și de cel prin contact dermic (E-07). În Cluj Napoca expunerea prin inhalare este responsabilă de cel mai crescut risc de cancer la cloroform, atât la 25, cât și la 35 de ani de expunere (4,27E-05, respectiv 5,98E-05), urmate de riscul asociat ingerării (2,70E-06 și 3,78E-06) și cel dermic (3,82E-07 și 5,35E-07), diferența între riscuri prin ingerare față de inhalare este de un ordin de mărime, la fel și cel dermic față de ingerare (fig. 30).

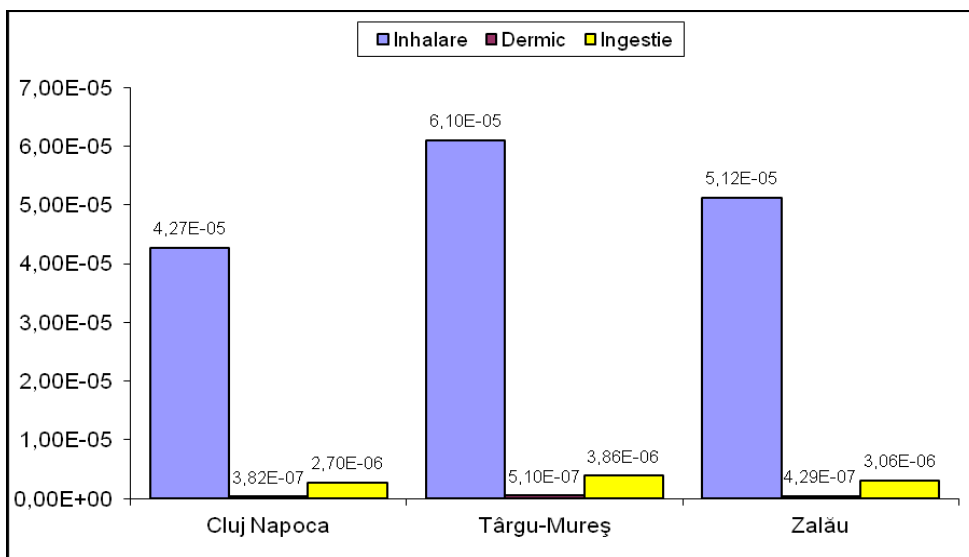


Figura 30. Media riscului de cancer prin expunere la cloroform la 25 de ani de expunere în cele trei localități din studiu

Aceeași situație s-a evidențiat și pentru localitățile Târgu-Mureș și Zalău, riscurile de cancer fiind mai mari pentru inhalare, decât pentru ingerare și contact dermic, dar mai mari decât pentru localitatea Cluj Napoca. Între cele trei localități luate în studiu există o diferență în ceea ce privește riscul de cancer prin inhalare, ingestie și expunere dermică, acestea fiind semnificative statistic ($p \leq 0,05$) numai între localitățile Târgu-Mureș și Cluj Napoca. În cazul expunerii prin inhalare apare un plus de cazuri de cancer la 100.000 de cazuri deja existente, cuprins între 1,71 în Cluj Napoca și 2,44 în Târgu-Mureș (fig. 32).

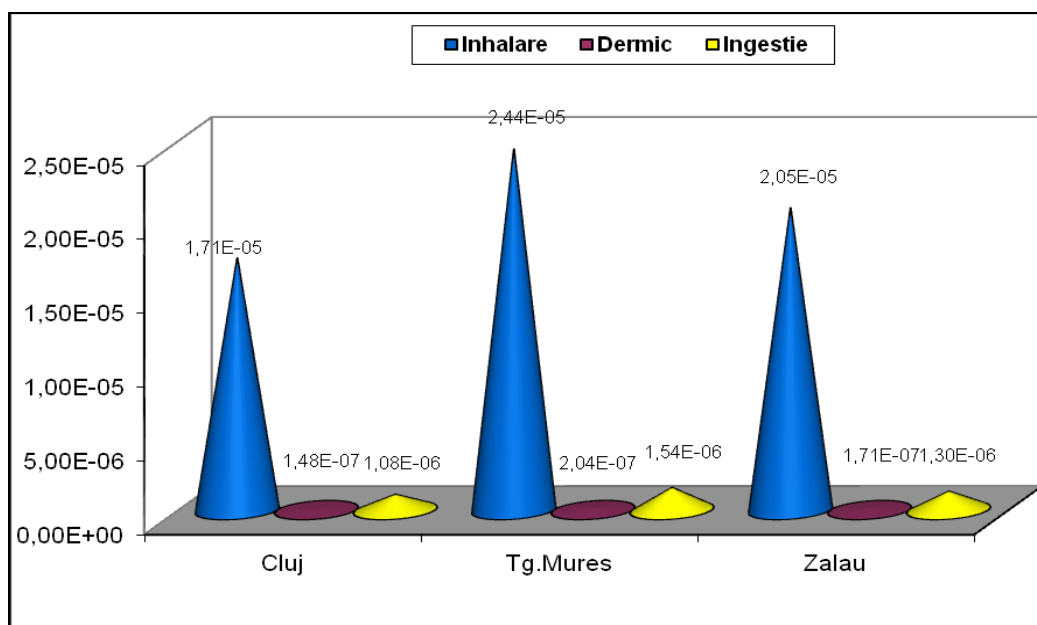


Figura 32. Diferența dintre media riscului de cancer la 25 și 35 de ani de expunere la cloroform în cele trei localități din studiu

Creșterea duratei de expunere (de la 25 la 35 de ani) crește riscul de cancer pentru toate cele trei căi de expunere.

Conform datelor din literatura de specialitate, riscul de expunere E-06, E-07 poate fi considerat neglijabil în cazul cloroformului (EPA, 1998). În ansamblu populația din Târgu-Mureș este semnificativ mai expusă riscului de cancer ca urmare a inhalării de cloroform; numărul de cancere putând să crească de la 3.86 la 1.000.000 de cazuri deja existente la 6,1 cazuri la 100.000 de cazuri existente. Analiza comparată a datelor obținute privitor celor 3 căi de expunere a permis obsevarea faptului că expunerea prin inhalare contribuie cu peste 93% din riscul total de cancer în toate cele trei localități.

Pentru ca un studiu epidemiologic să aibă un nivel de încredere ridicat este necesară evaluarea expunerii la nivel avansat, înțelegerea mecanismelor de pătrundere și metabolizare a substanțelor chimice în organism și utilizarea biomarkerilor de expunere. Acești biomarkeri de expunere contribuie la aprofundarea evaluării expunerii, augmentând studiul în ceea ce privește calitatea sa (Savitz, 2012).

5.4. Rezultatele biomonitorizării concentrațiilor de THMs din urina umană, în condiții diferite de expunere

Evaluarea toxicității THMs și speciilor acestora asupra organismului uman se face prin evaluarea expunerii prin intermediul mai multor căi de pătrundere în organism (Lee și colab., 2004). Ingestia apei potabile clorinate duce la expunerea pe cale digestivă a populației, iar utilizând apă de la robinet pentru igienă personală și gătit crește riscul de acumulare a cantităților de THMs în organism prin inhalare și contact dermic (Jo și colab., 2005).

Aprofundarea evaluării expunerii prin biomonitorizarea THMs totali și speciilor în urină, a fost efectuată pe un lot de subiecți voluntari, iar rezultatele obținute au arătat că singurul compus măsurat în urina subiecților expuși a fost cloroformul, cu o concentrație măsurată între 2,8 și 12,2 $\mu\text{g/l}$ (tabel 27).

Tabel 27. Concentrațiile speciilor de THMs în urina subiecților investigați

| ID participant | Cloroform CHCl_3 ($\mu\text{g/l}$ urină) | | Bromodiclorometan CHCl_2Br ($\mu\text{g/l}$ urină) | | Dibromoclorometan CHClBr_2 ($\mu\text{g/l}$ urină) | |
|----------------|--|-------------------|---|-------------------|--|-------------------|
| | Expunere crescută | Expunere limitată | Expunere crescută | Expunere limitată | Expunere crescută | Expunere limitată |
| 01 | 2,8 | 3,5 | <1 | <1 | <1 | <1 |
| 02 | 6,9 | 6,3 | <1 | <1 | <1 | <1 |
| 03 | 3,4 | 4,8 | <1 | <1 | <1 | <1 |
| 04 | 7,1 | 5,3 | <1 | <1 | <1 | <1 |
| 05 | 3,2 | 3,2 | <1 | <1 | <1 | <1 |
| 06 | 4,2 | 5,1 | <1 | <1 | <1 | <1 |
| 07 | 5,8 | 2,8 | <1 | <1 | <1 | <1 |
| 08 | 3,5 | 5,4 | <1 | <1 | <1 | <1 |
| 09 | 12,2 | 5,6 | <1 | <1 | <1 | <1 |

Conform aceluiași rezultate referitoare la identificarea în urină a cloroformului s-a concluzionat faptul că frecvența și durata expunerii pot fi mai importante decât concentrațiile acestuia în apă. S-au identificat concentrații de cloroform, bromdiclorometan și dibromdiclorometan predominant mai ridicate în apa caldă decât în apa rece utilizată de subiecții incluși în studiu, astfel expunerea fiind mai ridicată în cazul folosirii apei calde decât a apei reci (tabel 28).

Tabel 28. Concentrațiile speciilor THMs identificate în apa potabilă – rece și caldă

| Cloroform CHCl ₃ (μg/l) | | Bromdiclorometan CHCl ₂ Br (μg/l) | | Dibromdiclorometan CHClBr ₂ (μg/l) | |
|---------------------------------------|-----------|---|-----------|--|-----------|
| Apă rece | Apă caldă | Apă rece | Apă caldă | Apă rece | Apă caldă |
| 40,5 | 44,3 | 7,7 | 7,6 | 3,5 | 3,0 |
| 45,0 | 46,8 | 7,6 | 7,4 | <1 | <1 |
| 43,0 | 46,5 | 7,5 | 7,4 | <1 | <1 |
| 50,0 | 50,4 | 8,1 | 8,2 | <1 | <1 |
| 53,8 | 53,0 | 7,8 | 7,9 | <1 | <1 |
| 11,8 | 12,9 | 7,7 | 9,3 | 5,3 | 6,3 |
| 50,0 | 51,2 | 7,4 | 7,6 | <1 | <1 |
| 50,0 | 47,7 | 7,1 | 7,4 | <1 | <1 |
| 50,9 | 50,2 | 7,3 | 7,5 | <1 | <1 |

Aportul de cloroform prin ingestie a variat între 0 mg/kg/zi, pentru subiecții care nu consumă deloc apă de la rețeaua de distribuție, până la 6,50E-04 mg/kg/zi. Aportul de cloroform prin inhalare a fost cu un ordin de mărime mai mic decât cel calculat prin ingestie, variind între 1,33E-05 și 6,27E-05 mg/kg/zi. Pentru bromdiclorometan, aportul prin inhalare a variat între 5,29E-06 și 7,53E-06 mg/kg/zi, iar pentru ingestie între 0 și 6,90E-06 mg/kg/zi (tabel 29).

Tabel 29. Aportul de cloroform și bromdiclorometan prin ingestie, inhalare și contact dermic

| ID participant | Ingestie orală (mg/kg/zi) | Doza prin inhalare (mg/kg/zi) | Absorbție dermică (mg/kg/zi) | Aportul de cloroform și bromdiclorometan | | |
|----------------|------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|--|----------------------------------|---------------------------------|
| | | | | Ingestie orală (mg/kg/zi) | Doza prin inhalare (mg/kg/zi) | Absorbție dermică (mg/kg/zi) |
| | Cloroform | | | Bromdiclorometan | | |
| 01 | 2.50E-04 | 5.19E-05 | 7.58E-05 | 4.83E-05 | 6.71E-06 | 4.94E-05 |
| 02 | 2.90E-04 | 4.51E-05 | 7.87E-05 | 4.99E-05 | 5.38E-06 | 5.13E-05 |
| 03 | 3.90E-04 | 6.27E-05 | 8.66E-05 | 6.90E-05 | 7.53E-06 | 5.64E-05 |
| 04 | 0 | 4.57E-05 | 8.46E-05 | 0 | 5.60E-06 | 5.51E-05 |
| 05 | 0 | 4.71E-05 | 7.91E-05 | 0 | 5.29E-06 | 5.15E-05 |
| 06 | 6.50E-04 | 1.33E-05 | 3.42E-05 | 4.25E-05 | 7.23E-06 | 2.23E-05 |
| 07 | 2.00E-05 | 6.09E-05 | 9.38E-05 | 3.00E-05 | 6.82E-06 | 6.11E-05 |
| 08 | 0 | 5.27E-05 | 8.20E-05 | 0 | 6.16E-06 | 5.34E-05 |
| 09 | 8.40E-04 | 6.10E-05 | 9.59E-05 | 1.20E-05 | 6.87E-06 | 6.25E-05 |

Ruta de expunere are un rol decisiv în ceea ce privește aportul zilnic de THMs din apa potabilă, la subiecții luați în studiu acest fapt fiind relaționat cu ingestia, și apoi cu inhalarea pentru cloroform sau contactul dermic pentru bromdiclormetan. Prezența THMs în urină în diferite concentrații poate fi relaționat cu faptul că particularitățile individuale de metabolizare și eliminare a THMs sunt specifice pentru fiecare organism în parte.

6. Studiu de caz – sursă de apă subterană

Studiile de caz au o valoare deosebită în condițiile prelucrării unui volum foarte mare de date. Astfel de studii sunt esențiale pentru a urmări în ce măsură unele trăsături cu caracter general se regăsesc în situațiile particulare.

Studiul nostru de caz a fost efectuat în municipiul Slobozia, județul Ialomița, în perioada 2009-2011. Etapele studiului au constat în:

- preluarea de date de la compania de apă privind calitatea apei în perioada 2009-2010,
- studiu pe baza de chestionar privind consumul de apă și obiceiuri legate de acesta - 2010,
- analize ale concentrației de THMs în rețeaua de distribuție – 2011,
- calculul dozei și aportului zilnic de THMs pentru riscul de cancer.

Stația de tratare a apei Slobozia, județul Ialomița, asigură în anul 2010 apă potabilă pentru aproximativ 70.000 de locuitori din localitățile Slobozia, Slobozia Nouă, Amara și Ciulnița. Sursa de apă este reprezentată de 20 de foraje, cu o adâncime maximă de 110 metri, amplasate pe un aliniament N-S pe șoseaua DN 21 Slobozia-Călărași pe sensul de mers dinspre Slobozia spre Călărași, între bornele de Km 92 și 105.

Sursa de profunzime care furnizează apă brută sistemului centralizat de apă de la Slobozia se caracterizează prin concentrații crescute ale compușilor: amoniu, sodiu, fier și mangan, având oscilații semnificative ale acestora. În procesul de tratare se practică clorinarea la nivele crescute ca urmare a existenței ionului de amoniu pentru care s-a recomandat o astfel de tehnică de tratare; alți parametri analizați (oxidabilitatea și ciclul azotului) se încadrează în limitele maxime admise de legislația în vigoare.

Din punct de vedere calitativ, s-au interpretat rezultatele analizelor fizico-chimice ale apei din foraje în cursul anului 2009 (de la darea lor în folosință) și 2010. În perioada iulie 2009 – mai 2010 calitatea apei din frontul de captare a fost analizată în 12 sesiuni de prelevare pentru forajele 0-17 și 3 sesiuni de recoltare pentru forajele 18-19 (numai în 2010, anterior acestea fiind în probe tehnologice). Analiza apei s-a făcut pentru parametri cuprinși în Legea 458 (r)/2002, însumând 53 analize/probă de apă.

Rezultatele analizelor efectuate au arătat că oxidabilitatea crește în apa din rețeaua de distribuție față de ieșirea din stația de tratare. Datorită clorinării la nivele crescute și existenței unei materii organice azotoase crescând în rețea se creează condiții favorabile de generare a THMs proces la care contribuie în special creșterea concentrației dibromoclorometanului și tribromometanului în unele puncte din rețea (tabel 30, tabel 31).

Tabel 30. Rezultatele determinărilor fizico-chimice (selectiv) la probele din ieșire stație medii 2009-2010

| 30.06.2009 - 24.06.2010 | pH unit. | Oxidab. mgO ₂ /l | Amoniu mg/l | Nitriți mg/l | Nitrați mg/l | Fier mg/l | Clor liber mg/l | Clor legat mg/l |
|-------------------------------|-------------|--------------------------------|----------------|-----------------|-----------------|--------------|-----------------------|-----------------------|
| Nr.tot.det. | 597 | 597 | 592 | 222 | 99 | 354 | 285 | 282 |
| Val.medie | 7.54 | 1.44 | 0.0476 | 0.0018 | 2.41 | 0.112 | 0.78 | 0.87 |
| Nr.depășiri | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 281 | 0 |
| % depășiri | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 98.6 | 0 |

Tabel 31. Rezultatele determinărilor fizico-chimice (selectiv) la probele din rețeaua de distribuție – medii 2009-2010

| 30.06.2009 21.06.2010 | pH unit. | Nitriți mg/l | Nitrați mg/l | Amoniu mg/l | Fier mg/l | Oxidab. mgO/l | Clor liber mg/l | Clor total mg/l |
|--------------------------|-------------|-----------------|-----------------|----------------|--------------|------------------|--------------------|--------------------|
| Nr. det | 1020 | 512 | 884 | 996 | 993 | 914 | 1050 | 1048 |
| media | 7.47 | 0.36 | 0.004 | 0.021 | 0.34 | 1.75 | 0.135 | 0.192 |
| nr depășiri | 0 | 0 | 0 | 0 | 528 | 0 | | |
| % depășiri | 0 | 0 | 0 | 0 | 52.6 | 0 | | |

O treime din totalul concentrației de THMs este reprezentată de cloroform și bromdiclormetan (fig. 43) – clasificați ca și carcinogeni, iar restul de 70% este reprezentat de formele brominate (dibromclormetan și tribromometan), care nu sunt clasificate ca și carcinogeni umani, deși s-a demonstrat că produc tumori la animale de laborator (IARC, 1991).

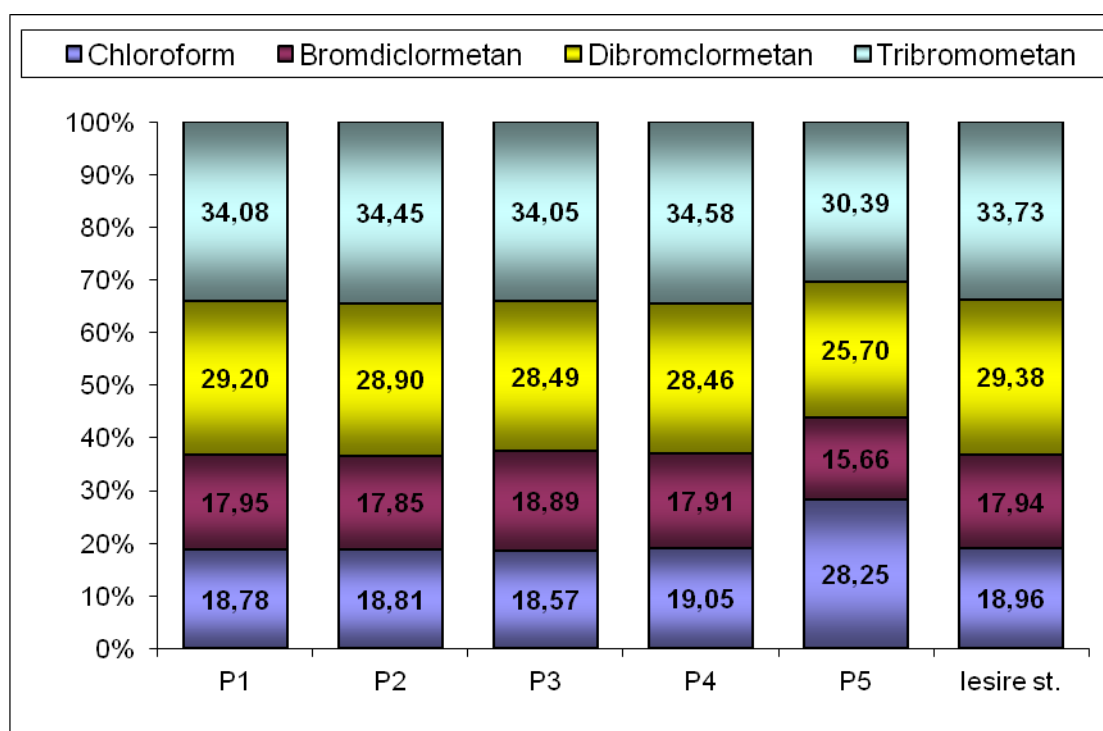


Figura 43. Specii ale THMs din apa potabilă (%) – 31.01.2011

Există o tendință crescătoare a concentrației de THMs totali și a compușilor în rețea, creșterea concentrației totale de THMs se datorează în special creșterii concentrației de bromdiclormetan și dibromclormetan care continuă să se formeze în rețeaua de distribuție. Toate măsurătorile efectuate anterior în rețeaua de distribuție a apei potabile (date primite de la companie) s-au referit doar la concentrațiile de THMs totali, fără speciarea acestora, astfel că nu se poate spune cu certitudine dacă concentrațiile de dibromoclorometan sau tribromometan sunt o conjunctură specifică momentului recoltării sau dacă această situație se repetă.

6.1. Investigarea pe bază de chestionar a locuitorilor în legătură cu consumul de apă de la rețea

În cursul lunii iulie 2010 s-au investigat pe bază de chestionar un număr de 102 persoane, consumatori ai apei potabile obținute la stația de tratare a apei Slobozia.

Chestionarul aplicat unui grup de locuitori aprovizionați cu apă din sistemul centralizat de la Slobozia a evidențiat faptul că marea majoritate a lor nu consuma pentru băut apă de la rețea, și mai mult decât atât, nu este folosită nici pentru gătit sau preparat băuturi. Este de remarcă faptul că doar 16,1% dintre respondenți utilizează pentru băut apa de rețea, majoritatea folosind în acest scop apa îmbuteliată și anume 74,2%, restul de 6,5% bând apă de fântână. De asemenea există și subiecți care folosesc pentru băut atât apa de rețea cât și îmbuteliată (9,7%) sau asociază în același scop, apei de fântână apa îmbuteliată (6,5%) în timp ce 3,2% consumă pentru băut apă de rețea și apă de fântână (fig. 36).

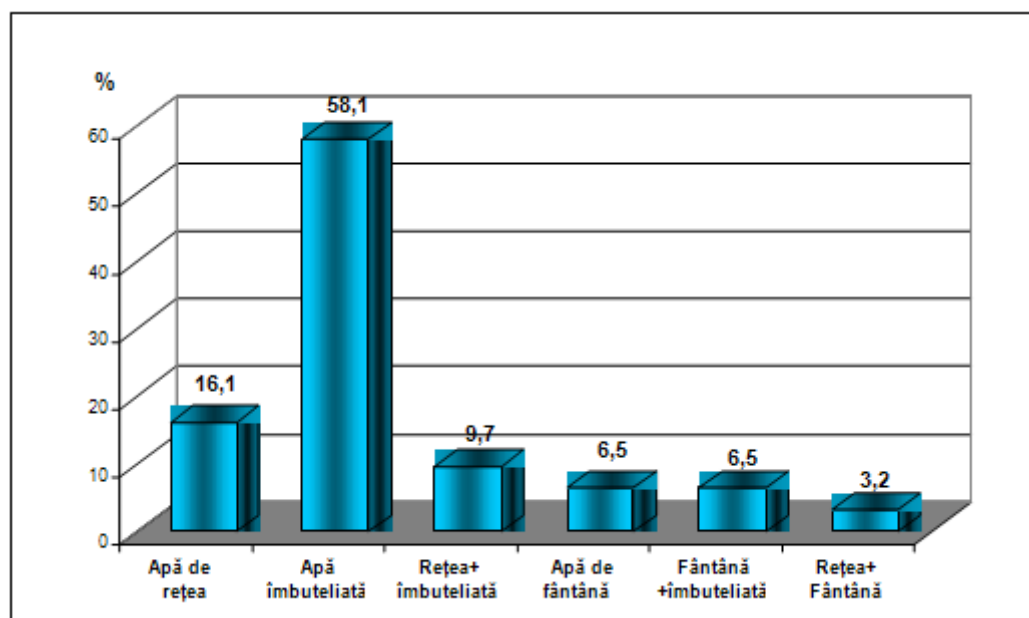


Figura 36. Tipuri de apă utilizată pentru băut (detaliat)

Utilizarea apei de rețea exclusiv în alte scopuri decât cel destinat consumului uman prin băutul cotidian de apă este recunoscută de 64,6% dintre respondenți: fie pentru gătit și celelalte

scopuri menajere (curățenie, igienă, etc) - 32,3% fie strict doar pentru scopuri menajere-32,3% (fig. 37).

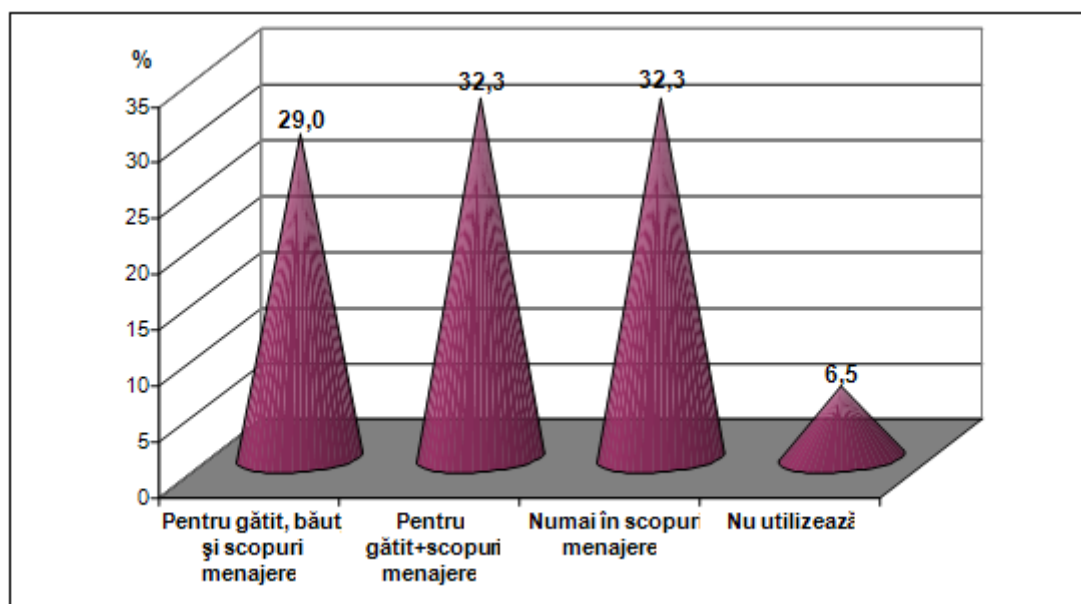


Figura 37. Utilizarea apei de rețea pentru băut și alte scopuri

Prin interpretarea răspunsurilor oferite la aplicarea chestionarului s-a remarcat faptul că 77,4% dintre respondenți consideră că apa are un aspect neplăcut prezentând o colorație gălbuie iar 16,1% dintre subiecți au observat și prezența unor suspensii. Mirosul și gustul neplăcut de nămol sau canal este sesizat de peste 30% dintre cei chestionați iar 12,9% declară că apa de rețea are miros și gust metalic, respectiv de fier. O parte dintre respondenți (6,5%) au sesizat chiar prezența gustului de clor (tabel 34). Toate acestea explică faptul că apa de rețea este puțin folosită pentru băut și gătit.

Tabel 34. Particularități date de caracteristicile organoleptice ale apei de rețea

| Aspecte legate de apa de rețea | | % |
|----------------------------------|---------------------------------|------|
| De ce nu utilizează apă de rețea | Calitate necorespunzătoare | 24,0 |
| | Culoare (gălbui –cărămiziu) | 56,0 |
| | Suspensii | 16,0 |
| | Gust rău | 24,0 |
| Aspect | Incoloră | 16,1 |
| | Colorată (gălbui –cărămiziu) | 77,4 |
| | Suspensii | 16,1 |
| Miros | Inodoră | 48,4 |
| | Neplăcut (stătut, nămol, canal) | 38,7 |
| | Metalic (Fe, rugină) | 12,9 |
| Gust | Insipidă | 48,4 |
| | Neplăcut (stătut, nămol, canal) | 32,3 |
| | Metalic (Fe, rugină) | 12,9 |
| | Clor | 6,5 |

Particularitățile date de către caracteristicile organoleptice duc la utilizarea apei în special pentru igienă personală (duș, baie), astfel că rutele de expunere principale a populației la THMs este reprezentată de calea inhalatorie și dermică.

6.2. Riscul de cancer în expunerea la THMs din apa potabilă

Calculul riscului de cancer au fost efectuate pentru concentrații de cloroform, bromdiclormetan și tribromometan identificate în 5 puncte din rețeaua de distribuție în data de 31.01.2011, pentru adulți (greutate standard 70 kg) prin inhalare și contact dermic, pentru un interval de expunere de 25 și 35 ani.

Riscul de cancer la 25 de ani, respectiv 35 de ani în cazul celor 3 specii ale THMs luate în calcul, arată că pentru doza de expunere și aportul zilnic calculat pentru adulți, expunerea prin inhalare generează cel mai crescut risc. Riscul de expunere cel mai ridicat este la cloroform, urmat de bromdiclormetan și tribromometan, atât pentru inhalare cât și pentru contact dermic (fig. 44, 45). Luând în considerare o expunere de 25 de ani, în cazul adulților există posibilitatea limitării expunerii temporale.

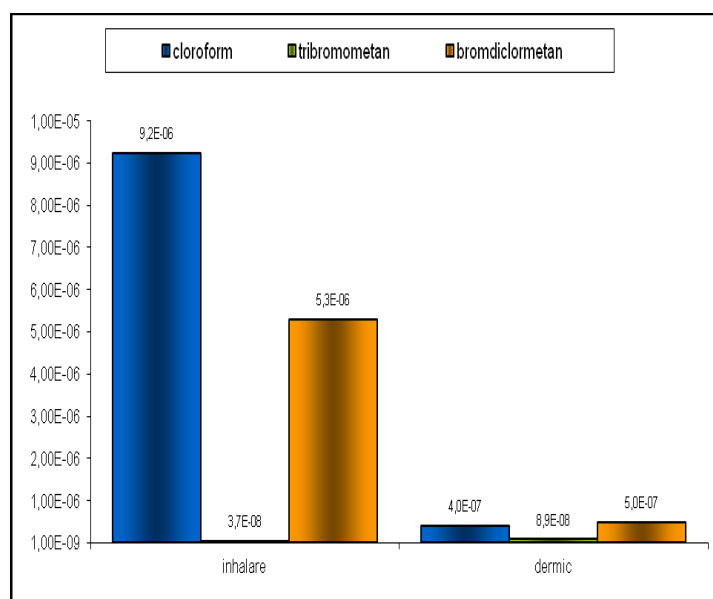


Figura 44. Riscul de cancer la adulți pentru 25 de ani de expunere, calculat pentru cele 3 specii ale THMs

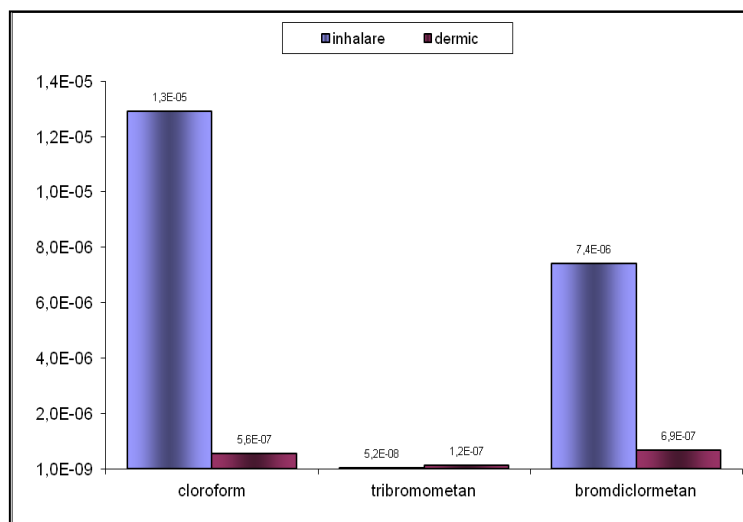


Figura 45. Riscul de cancer la adulți pentru 35 de ani de expunere, calculat pentru cele 3 specii ale THMs

Rezultatele au arătat că pentru o expunere inhalatorie/cutanată la concentrații de cloroform, bromdiclormetan și tribromometan un aport zilnic și o doză de expunere corespunzătoare unui risc de dezvoltare a cancerului de 1,46 cazuri la 100.000 de cazuri existente până la 9,52 de cazuri la 100.000.000 de cazuri preexistente la adulți pentru un interval de expunere de 25 ani. În cazul duratei de expunere de 35 ani riscul de cancer se menține la aproximativ aceleași valori ca și pentru 25 de ani de expunere, la expunerea la cloroform, bromdiclormetan și tribromometan, pentru adulți.

Autolimitarea consumului de apă pentru băut de către populație nu reduce în cazul THMs (cloroform și tribromometan) riscul de cancer, expunerea prin inhalare fiind decisivă în doză și aportul zilnic al compusului în cauză.

Pentru localitatea investigată nu se impune schimbarea sursei de apă, ci ajustarea procedurii de tratare și reabilitarea rețelei de distribuție. Lipsa rechlorinării la nivelul rezervoarelor de înmagazinare reduce riscul de generare a THMs în rețea, astfel scăzând expunerea populației la THMs.

7. Concluzii generale

- Politica Comunității Europene privind sănătatea și securitatea populației în relație cu apa potabilă reprezintă o prioritate și în acest moment,
- Împreună cu lipsa de date din România privind efectele asupra stării de sănătate în expunerea la diferite concentrații de THMs din apă, pot face ca tema de cercetare aleasă să fie actuală și importantă în dezvoltarea unor strategii privind relația apă potabilă-sănătate,
- Alegerea ariei de studiu s-a bazat pe cunoașterea anterioară a unor sisteme centralizate de aprovizionare cu apă a unor mari aglomerări urbane din Transilvania, cu și fără aspecte

calitative ale apei ce s-ar putea constitui în potențiale hazarde pentru sănătatea consumatorilor,

- Modelul elaborat pentru evaluarea expunerii bazate pe măsurători directe ale concentrațiilor de THMs și speciilor acestora din apă au arătat adecvarea la scopul propus,
- Calitatea surselor de apă investigate (surse de suprafață – lacuri de acumulare și un râu) a fost mai mult sau mai puțin variabilă pe perioada studiului, și a fost un parametru important în ecuația de tratare a apei și a modificării tehnologiei de tratare în timp,
- Chiar dacă stațiile luate în studiu Gilău, Vârșolț, Târgu-Mureș, utilizează procedee convenționale (coagulare, decantare, filtrare și dezinfecție cu clor), modificarea calității sursei de apă a impus ajustarea procedeelelor de tratare prin adăugarea sau excluderea unor trepte,
- Preclorinarea, ca orice pretratare, corectează apa brută prin oxidare, iar atunci când se folosesc compuși pe bază de clor, aceasta ar trebui urmată și de o treaptă de reducere a compușilor secundari dezinfecției înainte de dezinfecția finală,
- Evaluarea precursorilor THMs atât în apa brută cât și în rețeaua de distribuție a arătat că locul principal de generare a THMs este aceasta din urmă (rețeaua de distribuție), fapt evidențiat în cercetarea noastră de depășiri ale concentrației maxime admise pentru THMs totali în apa de rețea în două din localitățile investigate (Zalău, Târgu-Mureș),
- Specia predominantă identificată în cele mai mari concentrații în toate probele de apă analizate, pentru apele tratate din surse de suprafață, a fost cloroformul, substanță clasificată de IARC în categoria 2B, posibil cancerigenă, și inclusă în lista substanțelor prioritare periculoase a Comunității Europene,
- În ansamblu prezența speciilor de THMs nu a fost identificată constant în toate localitățile sau în toate probele de apă recoltate,
- Concentrațiile crescute ale THMs în rețeaua de distribuție au fost influențate în principal de rechlorinarea la nivelul rezervoarelor de înmagazinare, alături de prezența materiei organice azotoase din interiorul conductelor de distribuție a apei,
- În ceea ce privește compușii studiați, efectele asupra stării de sănătate sunt condiționate de intensitatea, frecvența și durata expunerii,
- Frecvența și durata expunerii populației la THMs din apa potabilă în cele trei orașe luate în studiu, s-a stabilit prin investigare pe bază de chestionar a unor eșantioane populaționale reprezentative numeric pentru fiecare localitate (un total de 629 de persoane) care au oferit informații despre obiceiurile legate de consumul de apă și utilizarea acesteia în diferite scopuri,
- Așa cum era de așteptat, consumul de apă din rețeaua publică s-a diferențiat semnificativ în funcție de vârstă, sex, localitate de rezidență, nivel de educație și locul de utilizare (acasă sau loc de muncă),
- Intervievarea persoanelor a evidențiat faptul că din punct de vedere cantitativ consumul de apă din rețeaua de distribuție este limitat sau foarte limitat fiind înlocuit cu consumul de apă îmbuteliată, ca trend general,

- Mare parte dintre subiecți au motivat limitarea consumului de apă prin proprietățile organoleptice nesatisfăcătoare ale apei,
- Pe baza datelor furnizate de chestionar, am stabilit faptul că principala cale de expunere la THMs nu este apa de băut, ci celelalte modalități de utilizare ale acesteia, respectiv pentru igiena personală (baie/duș),
- Utilizând modelul ATSDR de calcul a dozei, a aportului zilnic și a riscului de cancer am putut evalua acest tip de efecte specifice și severe în expunerea la diferite specii de THMs,
- Având în vedere că principala cale de expunere evidențiată în urma aplicării chestionarelor, a fost cea inhalatorie, modelul de calcul ATSDR a fost modificat și particularizat pentru a putea calcula riscul de cancer ca urmare a utilizării dușului,
- Cale secundară de expunere la THMs asociată igienei personale, a devenit calea dermică și ca urmare același model ATSDR a fost modificat pentru calculul riscului de cancer dat de acest tip de expunere,
- Având în vedere că perioada de latență a dezvoltării cancerului este de lungă durată, necesitând o expunere de minim 20 de ani, scenariile de calcul a riscului au cuprins în studiul nostru numai adulți pentru o durată de expunere de 25 și 35 de ani,
- Caracterizarea riscului în expunerea la cloroform (clasificat IARC în categoria 2B, posibil cancerigen) a arătat că riscul de cancer în expunerea de 25 de ani este predominant prin inhalare (E-05), urmat de riscul prin ingerare (E-06) și de cel prin contact dermic (E-07),
- Conform datelor din literatura de specialitate riscul de cancer pentru ordinele de mărime E-06, E-07 poate fi considerat neglijabil în cazul cloroformului,
- Datorită concentrațiilor crescute de THMs în apă, populația din Târgu-Mureș este semnificativ mai expusă riscului de cancer (chiar dacă neglijabil, așa cum am menționat), comparativ cu celelalte două localități (Cluj Napoca și Zalău),
- În ansamblu, inhalarea contribuie cu peste 93% din riscul total de cancer în toate cele trei localități, luând în calcul toate cele 3 căi de expunere,
- Sursa de profunzime a localității luată în studiu (Slobozia), deși lipsită sau cu o contaminare minimă bacteriologică, a prezentat un alt parametru contaminant al apei și anume amoniul, care necesită o clorinare la nivele crescute în vederea reducerii acestuia,
- Existența unei stări de degradare avansată ca urmare a vechimii considerabile a rețelei de distribuție conduce la identificarea unor parametri indicatori (oxidabilitatea) în creștere în apa din rețeaua de distribuție față de apa de la ieșirea din stația de tratare,
- Pentru conferirea siguranței microbiologice, apa este hiperclorinată la nivelul stației de tratare, oferind condițiile propice de continuare a generării THMs în rețeaua de distribuție,
- Comparativ cu celelalte 3 localități investigate cu apă de proveniență din sursa de suprafață, principalii compuși identificați în rețeaua de distribuție, au fost dibromoclorometanul și tribromometanul,

- Investigarea pe baza aceluiași chestionar privind obiceiurile legate de consumul și utilizarea apei din rețeaua publică în această localitate a arătat și că un număr mic din populație consumă apă pentru băut, nefiind folosită nici pentru gătit sau preparat băuturi,
- Motivul respingerii apei este dat de caracteristicile organoleptice mult modificate datorită prezenței fierului și manganului în exces,
- Calea principală de expunere la THMs rămânând cea inhalatorie și cea dermică,
- S-a calculat riscul de cancer pentru cloroform și bromdiclormetan pentru inhalare și contact dermic, deoarece aceștia sunt clasificați ca având efecte secundare cancerigene,
- S-a calculat riscul de cancer pentru tribromometan, deși în prezent IARC din lipsă de probe nu îl clasifică ca posibil cancerigen, chiar dacă există evidențe privind carcinogenitatea la animale de laborator,
- Riscul de cancer în expunerea la acești compuși a fost cuprinsă între 9,52 de cazuri adiționale la 100.000.000 de cazuri existente și 1,46 cazuri adiționale la 10.000 de cazuri existente (pentru tribromometan),
- Deși pentru cele 4 localități luate în studiu (Cluj Napoca, Zalău, Târgu-Mureș și Slobozia) calea principală de expunere s-a dovedit a fi inhalarea, urmată de calea dermică, concentrațiile unui anumit compus în apa potabilă a fost cea care a determinat riscul de expunere pentru populația fiecărei localități în parte,
- De departe, populația orașului Târgu-Mureș este cea mai expusă riscului de cancer prin inhalare și dermic la compusul cloroform,
- Orașul Slobozia situându-se pe primul loc pentru dibromclormetan și tribromometan, deoarece s-au identificat cele mai mari concentrații,
- În aceste condiții populația orașului Slobozia este cea mai expusă la dibromclormetan prin ingestie,
- Expunerea multiplă a condus la cel mai mare risc de cancer calculat pentru populația orașului Târgu-Mureș pentru toți compușii cercetați,
- În cazul duratei de 35 de ani riscul de cancer crește față de cel calculat pentru 25 de ani, iar limitarea consumului de apă pentru băut nu reduce per total riscul de cancer,
- Ca urmare a expunerii la diferite concentrații de THMs, prezența THMs în urina umană ca biomarker de expunere, a putut fi identificată la un grup de voluntari,
- Prezența THMs în urină în diferite concentrații poate fi atribuită particularităților individuale de utilizare a apei, la fel ca și celor de metabolizare și eliminare care sunt specifice fiecărui organism,
- Rezultatele studiului arată că integrarea informațiilor de mediu, economice și sociale, însoțite de promovarea unor măsuri specifice tehnice, dar și unor măsuri pentru generarea comportamentelor sanogene, constituie baza unor politici adecvate de protecție a sănătății și mediului în sistem integrat, în vederea menținerii riscului acceptat în expunerea populației la THMs din apa potabilă,

- Cercetările privind acțiunea compușilor chimici din apă au condus în timp la modificarea standardelor de calitate; definirea „apei sigure” conform criteriilor de calitate este probabil că în următorii ani să fie o noțiune care va trebui actualizată și din punctul de vedere al trihalometanilor ca produși secundari ai dezinfecției apei.

8. Originalitatea și contribuțiile inovative ale tezei

- studiul nostru reprezintă o **noutate la nivel național** pentru că reunește **date de evaluare complexă a expunerii** în vederea **caracterizării riscului** și a efectelor pentru sănătate,
- studiul a evidențiat, pentru **prima dată în România prezența THMs în urina umană și variabilitatea acestora relaționată consumului de apă, fiind unele din puținele studii de acest gen la nivel mondial,**
- rezultatele cercetării se constituie într-o **bază de date exhaustivă** privind **expunerea la THMs la nivel de receptori**, în trei aglomerări urbane importante ale Transilvaniei,
- studiul pe bază de chestionar privind **obiceiurile legate de consumul de apă**, efectuat pentru prima dată în România pe **eșantioane reprezentative** pentru localitățile urbane din studiu, a arătat tendința generală **de limitare a consumului de apă pentru băut din rețeaua de distribuție,**
- am reușit de asemenea să particularizăm sistemul și să calculăm **pentru prima dată în România riscul de cancer în expunerea la THMs asociat unor durate de expunere diferite.**

9. Bibliografie selectivă

12. Berkesy L. E., Berkesy C. M., Hâșmășan T.T., 2008, The importance of monitoring the quality parameters of surface water and ground water in order to treat them for obtaining potable water, Journal of Aquaculture, Aquarium, Conservation and Legislation BIOFLUX, 1(2), pag. 145-151,

28. Chowdhury S. și Champagne P., 2009, Risk from exposure to trihalomethanes during shower: probabilistic assessment and control, Journal of Science of the Total Environment, 407(5), pag. 1570-1578,

34. Domahidi I., 1996, Surse de poluare a râului Mureș pe tronsonul Tg-Mureș-Regin, Revista de Medicină și Farmacie, Târgu-Mureș, nr. 42, pag. 90,

Gurzău A. E. și colaboratorii, 2011, Model experimental al monitorizării THM și precursorilor din apa potabilă în expunerea umană, Techno Media, Sibiu, pag. 13,

45. Gurzău A. E., Popovici E., Pinteau A., Dumitrașcu I., Pop C., Popa O., 2011, Exposure assessment to trihalomethane from the epidemiological perspectives, Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences, vol. 6, nr. 1, pag. 5-12,

46. Gurzău A. E., Roman C. D., Pinteau A., Dumitrașcu I., Vălcan A., 2013, Disinfection byproducts in drinking water from rural central systems water supply, în curs de publicare la revista Acta Medica Transilvanica,

51. Heim T. H. și Dietrich A. M., 2007, Sensory aspects and water quality impacts of chlorinated and chloraminated drinking water in contact with HDPE and cPVC pipe, Journal of Water Research, 41(4), pag. 757-764,

61. Jo W. K. , Kwon K. D. , Dong J. I., Chung Y., 2005, Multi-route trihalomethane exposure in households using municipal tap water treated with chlorine or ozone-chlorine, Journal of Science of the Total Environment, 339(1-3), pag. 143-152,

74. Lee S. C., Guo H., Lam S. M. J., Lau S. L. A., 2004, Multipathway risk assessment on disinfection by-products of drinking water in Hong Kong, Journal of Environmental Research 94, pag. 47-56,

91. Miclean M. I., Ștefănescu L. N., Levei E. A., Șenilă M., Mărginean S. F., Roman C. M., Cordoș E. A., 2009, Ingestion induced health risk in surface waters near tailings ponds (North-Western Romania), Journal of Aquaculture, Aquarium, Conservation and Legislation BIOFLUX, 2(3), pag. 275-283,

92. Milmo C., 2006, Environmental Insanity to drink bottled water when it tastes as good from tap water, Articol publicat în The Independent,

112. Roman C. D., Valcan A., Gurzău A. E., 2013, Groundwater Sources in the Context of Rural Development – Case studies” , Acta Medica Transilvanica, vol. II, nr. 3, pag. 51-53,

114. Sanders P. F., 2002, A screening model for predicting concentrations of volatile organic chemicals in shower stall air, New Jersey Department of Environmental Protection, pag. 1-13,

117. Savitz D. A., 2012, Invited commentary: biomarkers of exposure to drinking water disinfection by-products – are we ready yet?, Journal of American Epidemiology, 175(4), pag. 276-278,

138. Wang G. S., Deng Y. C., Lin T. F., 2007, Cancer risk assessment from trihalomethanes in drinking water, Journal of Science of the Total Environment , 387(1-3), pag. 86-95,

147. Xu X. și Weisel C. P., 2006, Human respiratory uptake of chloroform and halo ketones during showering, Journal of Exposure Analysis Environmental Epidemiology, 15, pag. 6-16,

154. *** www.anrsc.ro

165. *** www.rowater.ro

155. ***Directiva 98/83/CE a Consiliului din 3 noiembrie 1998 privind calitatea apei destinate consumului uman, nr. 15, vol. 4, pag. 255-277

166. ***IARC, 1991, Monograph on the Evaluation of Carcinogenic Risk To Human: Chlorinated Drinking Water, Chloroform Byproduct, Some Other Halogenated Compound Cobalt and Cobalt Compound, 52 Lyon IARC,

172. ***Legea nr. 458 (r1) din 08/07/2002 Republicat în Monitorul Oficial, Partea I nr. 875 din 12/12/2011 Intrare în vigoare: 15/12/2011 privind calitatea apei potabile.

174. ***World Health Organization (OMS), 2008, Guidelines for Drinking-water Quality, Third Edition, Incorporating the First and Second Addenda, vol. 1, Recommendations, Geneva