



UNIVERSITATEA „BABEŞ-BOLYAI” CLUJ- NAPOCA
FACULTATEA DE ŞTIINTA ŞI INGINERIA MEDIULUI



Livia Haiduc

**STUDII PRIVIND PREZENŢA UNOR POLUANŢI
ORGANICI DE TIP HIDROCARBURI AROMATICE
POLINUCLEARE ÎN FLUXUL DE EPURARE AL
APELOR UZATE MUNICIPALE ŞI DISTRIBUŢIA LOR
ÎN DIFERIŢI FACTORI DE MEDIU**

-Rezumatul tezei de doctorat-

Conducător ştiinţific:

Prof. Univ. Dr. DUMITRU RISTOIU

CLUJ NAPOCA

2016

Cuprins

INTRODUCERE	3
<u>HIDROCARBURLAROMATICE POLICICLICE ÎN SISTEMUL DE APĂ REZIDUALĂ DIN REGIUNEA CLUJ-NAPOCA</u>	<u>9</u>
Introducere	<u>9</u>
Materiale și metode	<u>11</u>
Produse chimice și reactivi	<u>11</u>
Situri de prelevare probe	<u>11</u>
Extracția și analiza probelor	<u>12</u>
Studiul experimental	<u>15</u>
Rezultate și discuții	<u>18</u>
CONCLUZII	26
BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ	29
CUPRINSUL TEZEI DE DOCTORAT	33

Cuvinte cheie: hidrocarburi aromatice polinucleare, apă uzată, sistem de canalizare, cromatografie lichidă de înaltă performanță, nămoluri de canal, zăpadă, sol.

INTRODUCERE

Prezenta teză de doctorat își propune determinarea PAH-urilor în apele uzate orășenești și solul namolului de canal din Cluj-Napoca.

Principalele obiective ale cercetărilor efectuate au urmărit:

Determinarea surselor unor HAP-uri din apele uzate orășenești, scurgerile urbane și din alți factori de mediu care pot avea contribuție la prezența HAP-urilor în fluxul de epurare al apelor uzate municipale precum și distribuția acestora în diferiți factori de mediu.

Analiza proceselor de tratare a apelor uzate și a nămolului și posibilele măsuri de prevenire a poluării la sursă.

Determinarea factorilor care influențează comportamentul PAH-urilor

Teza este structurată pe o primă parte teoretică-capitolul 1, ce cuprinde date din literatura de specialitate și o a doua parte experimentală capitolele 2-5, care se referă la contribuțiile originale în domeniul care l-am abordat.

Capitolul 1 prezintă o scurtă caracterizare a hidrocarburilor aromatice polinucleare (PAH-uri) luate în studiu: cu o caracterizare a proprietăților fizico-chimice ale acestora, cu sursele majore (industriale, mijloace de transport, uz domestic) și totodată se realizează o sinteză a metodelor de analiză implicate în identificarea și cuantificarea HAP-urilor în apele uzate și în solul namol.

În **Capitolul 2** sunt prezentate rezultatele experimentale pentru 14 compuși HAP care apar frecvent în mediu și/sau au potențial cancerigen ridicat; aceștia au fost incluși pe lista de poluanți prioritari de către Agenția de Protecția Mediului din Statele Unite și Uniunea Europeană. Probe de apă reziduală au fost prelevate începând din octombrie 2010 până în mai 2011. Rezultatele au fost exprimate printr-o valoare cumulativă de 5 din 6 compuși care apar în decizia Nr. 2455/2001/CE a comunităților Consiliului European (Directiva Consiliului, 1991), variind între 0,0136 ppb în canalul colector Florești și 0,0104 ppb în canalul colector Coșbuc sau de la 0,0102 ppb în canalul colector Someșeni la 0,0036 ppb în canalul colector Napoca (februarie). De asemenea, exprimați printr-o valoare cumulativă sunt și cei 14 din 16 compuși recomandați de către Agenția de Protecția Mediului din Statele Unite, variind între 0,5584 ppb în canalul colector Florești (februarie) și 0,3735 ppb în canalul colector Coșbuc (februarie) sau de la 0,3406 ppb în canalul colector Someșeni (februarie) la 0,3064 ppb în

canalul colector Napoca (martie). Studiul se concentrează pe două mari obiectiv: să constate concentrațiile de HAP în sistemul de canalizare al municipiului Cluj-Napoca (stabilind contribuția la fiecare canalul colector) și să identifice potențialele surse diferite de HAP. Au fost extrase HAP folosindu-se extracția lichid-lichid cu hexan și stabilite de cromatografia lichidă de înaltă performanță pentru detecția atât cu diode, cât cu și soluție fluorescentă. Concentrația HAP variază semnificativ, ceea ce poate să fie parțial influențat de diferențele din zonele de captare. Rezultatele obținute au oferit o imagine de ansamblu a surselor de HAP din sistemul de canalizare din regiunea urbană a Cluj.

Capitolul 3 prezintă câteva rezultate preliminare ale evaluării contaminării cu HAP a suprafeței solurilor, care își au originea în diferite locații din Transilvania, acoperind marginile de drum, zonele rezidențiale și agricole. HAP au fost identificate cu cromatografia lichidă de înaltă performanță, prin utilizarea unui sistem Agilent 1100 cu diode și un detector cu soluție fluorescentă. Au fost identificate 14 HAP: naftalină, acenaften, fluor, fenantren, antracen, piren, benzo(a)antracen, crisen, benzo(b)fluoraten, benzo(k)fluoraten, benzo(a)piren, dibenzo(ah)antracen, benzo(ghi)perilen și indeno(1,2,3-c,d)piren. Acest studiu a arătat că HAP fac parte din compoziția amestecului de sol, cu concentrații totale care variază între 0,09 și 81,40 $\mu\text{g}/\text{kg}$, cele mai mari valori fiind cele pentru crisen (38,70 $\mu\text{g}/\text{kg}$), piren (14,78 $\mu\text{g}/\text{kg}$) și indeno(1,2,3-c,d)piren (10,48 $\mu\text{g}/\text{kg}$); cea mai mare contaminare a solului a fost stabilită ca fiind cea a solului prelevat din centrul municipiului Cluj-Napoca (81,40 $\mu\text{g}/\text{kg}$).

Hidrocarburile aromatice policiclice (HAP) sunt un grup de poluanți organici persistenți în mediu cu structuri și toxicitate variate. Deoarece stratul de zăpadă urban poate fi un dispozitiv de colectare pentru HAP depuse din atmosferă, obiectivele acestui studiu sunt de a stabili distribuția HAP și de a identifica sursele acestora, bazat pe profilul HAP și proporțiile de izomeri. HAP detectate au inclus naftalină, acenaften, fluor, fenantren, antracen, piren, benzo(a)antracen, crisen, benzo(b)fluoraten, benzo(k)fluoraten, benzo(a)piren, dibenzo(a,h)antracen, benzo(g,h,i)perilen, indeno(1,2,3-c,d)piren. Probele de zăpadă au fost prelevate din trei zone din Cluj-Napoca, România (zona Mănăștur, centrul orașului și zona Mărăști) în perioada de iarnă 2011-2012; probele de apă topită au fost extrase cu hexan folosindu-se extracția lichid-lichid, fiind apoi analizate cu cromatografia lichidă de înaltă performanță, cu un sistem Agilent 1100 de detecție cu soluție fluorescentă, iar separările au fost realizate cu o coloană Envirosep PP într-o etapă de mai puțin de 30 minute. Rezultatele

obținute au dezvăluit niveluri ridicate de piren, crisen, benzo(b)fluoraten, care au fost asociate cu procesele de combustie în cartierul Mănăștur, în vreme ce în cartierul Mărăști cele mai înalte concentrații de HAP (fluoraten, fenantren și crisen) au fost corelate cu traficul.

Pe baza proprietăților specifice ale compușilor aromatici de a fi fluorescenți, a fost realizată analiza spectrofluorimetrică a HAP (hidrocarburi poli-aromatice) din amestec de surse pirogene în acetonitril. Kituri pure de 5 compuși HAP cu nuclee aromatice condensate, la o concentrație de 0,5 μg/mL, au fost amestecate în cantități egale și concentrate în 2 ml de acetonitril. Spectrele de fluorescență datorate interacțiunilor electronice specifice au fost studiate pe mostre lichide standard folosind un spectrofluorimetru de înregistrare ABLE & JASCO FP 6500, aplicând o lungime de undă de excitare de 210 nm și monitorizând lungimea de undă de emisie peste gama de 250-890 nm. Toate măsurătorile au fost realizate cu deschizături de excitare/emisie cu o lățime de 3/10 μm. Ca solvent pentru standarde a fost utilizat acetonitril. Măsurătorile au fost efectuate într-o cuvă de 3,5 mL din cuarț fluorescent. Spectrele înregistrate pentru un set de soluție standard de HAP diluate de 0,01 μg/mL - 0,05 μg/mL arată maxime constante și proporționale la 305,14 nm, 381,41 nm și, respectiv, la 407,73 nm. Rezultatele arată că HAP din surse pirogene, extrase și concentrate în acetonitril, pot fi monitorizate direct prin spectrofluorimetrie. Tehnica are un potențial mare ca tehnică rapidă, ieftină și nedistructivă pentru biomonitorizarea pe teren a expunerii HAP în mediul înconjurător.

În **Capitolul 4** sunt analizate concentrațiile acestor compuși organici din reziduurile lichide (nămoluri) de la stația de tratare a apei din Cluj-Napoca. Scopul a fost de a investiga HAP în reziduurile lichide de la stația de tratare a apei și de a evalua potențialul acestora pentru a fi aplicate pe terenurile agricole. Probe de reziduuri primare, reziduuri fermentate, reziduuri fermentate concentrate, reziduuri dehidratate fermentate anaerob și ape reziduale au fost colectate lunar începând din decembrie 2012. S-a folosit extracția cu hexan secundată ultrasonic, urmată de filtrarea și concentrarea prin uscare într-un rotvapor; reziduurile obținute au fost dizolvate apoi în acetonitril. Analiza prin cromatografia lichidă de înaltă performanță a fost realizată cu un sistem Agilent 1100 compus dintr-un degazor de solvent, un sistem de pompare cuaternar, un auto-prelevator, un cuptor coloană, un detector cu diode și un detector cu soluție fluorescentă. Separările au fost realizate cu o coloană Envirosep PP, folosindu-se acetonitril: apă ca fază mobilă (45:55 v/v). Limita de detecție a fost de 0,001 μg/kg, cu liniarități bune pentru toate HAP, și coeficienți de corelare mai mari de 0,998. HAP cu patru

nuclee par să constituie componentele primare în majoritatea probelor de reziduuri testate, cele mai ridicate concentrații fiind în probele de reziduuri dehidratate fermentate anaerob. Rezultatele obținute pot fi folositoare pentru elaborarea de politici regionale, servind la luarea deciziilor potrivite privind tratarea nivelului crescând de reziduuri lichide. Aceste rezultate pot furniza referințe practice, cunoscându-se faptul că practica de reciclare a rezidurilor lichide pe terenurile agricole înseamnă un risc suplimentar de contaminare a solului cu HAP.

Un alt obiectiv al acestui studiu a fost acela de a evalua contaminarea cu hidrocarburi aromatice policiclice (HAP) a apelor reziduale menajere – un posibil fertilizator agricol, ca rezultat al preocupărilor de mediu în creștere privitoare la soarta deșeurilor solide biodegradabile generate de procesele de tratare a apelor menajere. HAP-urile au fost determinate de un cromatograf de lichide Agilent 1100 de o performanță ridicată, utilizând o coloană Envirosep PP cu un amestec de acetonitril: apă ca fază mobilă. Studiul a demonstrat o contaminare scăzută a apelor reziduale menajere din stația de tratare a apelor menajere din Cluj-Napoca cu HAP-uri (cu o greutate proprie de 15,61 $\mu\text{g}/\text{kg}$ pentru concentrația generală de HAP) pe durata unei perioade de monitorizare de patru luni, cu concentrații individuale variind de la 0,06 la 11,50 $\mu\text{g}/\text{kg}$, cu cele mai mari valori înregistrate pentru naftalină (11,50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ greutate proprie), fenatren (1,39 $\mu\text{g}/\text{kg}$ greutate proprie) și benzo (g,h,i) perilen (0,63 $\mu\text{g}/\text{kg}$ greutate proprie). Întrucât valorile înregistrate pe durata perioadei studiului au fost scăzute, putem concluziona că riscurile de mediu aferente contaminării cu HAP sunt destul de scăzute; datorită caracterului lor hidrofobic, poluarea apelor subterane prin levigare poate fi exclusă. Totuși, variațiile sezoniere a contaminării cu HAP sunt posibile, de aceea prezentul studiu va fi extins pe perioada unui an întreg.

În ultima parte a acestui Capitol sunt prezentate rezultatele obținute din studierea eliminării HAP într-o secție de reziduuri lichide active a unei stații de tratare a apei aflată în Cluj-Napoca – România. În aceasta sunt tratate apele reziduale cu un caracter organic predominant, prin procese fizice-chimice-biologice complexe. Probele colectate au fost filtrate pentru a elimina materia suspendată, iar apoi HAP au fost extrase folosindu-se extracția lichid-lichid cu hexan și identificate de cromatografia lichidă de înaltă performanță, prin utilizarea unui sistem Agilent 1100 cu diode și un detector cu soluție fluorescentă. Separările au fost realizate cu o coloană Envirosep PP, folosindu-se acetonitril: apă ca fază mobilă. Limitele de detecție au variat de la 0,05 $\mu\text{g}/\text{kg}$ pentru naftalină la 0,001 $\mu\text{g}/\text{kg}$ pentru celelalte 13 HAP. Rezultatele obținute au fost exprimate prin suma cumulativă a 14 compuși,

variind de la 0,116 $\mu\text{g}/\text{kg}$ în apele afluate ale stației de tratare a apei la 0,0108 $\mu\text{g}/\text{kg}$ în apele defluente. Cantitatea de HAP cancerigene (benzo[a]antracen, benzo[a] piren, benzo[b]fluoranten, benzo[k]fluoranten, crisen, dibenzo[a,h]antracen și indeno[1,2,3-c,d]piren) au variat de la 0.0591 $\mu\text{g}/\text{kg}$ în apele afluate și 0,002 $\mu\text{g}/\text{kg}$ în apele defluente. Eliminarea totală a HAP a variat de la 9,31% la 60,55%. Cercetările au demonstrat că naftalina, acenaftenul, fluorul, fenantrenul și antracenu sunt eliminate eficient în timpul tratării apelor reziduale, în timp ce pentru benzo (b) fluoraten, benzo (k) fluoraten, benzo (a) piren, benzo (g,h,i) piren și dibenzo (a,h) antracen, indeno (1,2,3-cd) piren au fost înregistrate valori mai scăzute.

Capitolul 5 rezumă principalele concluzii rezultate în urma studiilor efectuate în cadrul acestei teze după cum urmează:

- ✓ Datele obținute au oferit o imagine generală a surselor de HAP-uri în fluxul de epurare al apelor uzate municipale precum și distribuția acestora în diferiți factori de mediu care indică faptul că HAP în apele uzate în Cluj-Napoca provin în principal din prepararea alimentelor, care implică procese de ardere dificil de identificat și cuantificat, iar vehiculele sunt una din sursele antropogene cele mai frecvente de HAP-uri.
- ✓ Caracteristicile apelor uzate municipale variază de la o locație la alta, în funcție de surse, efluenți, utilizarea terenului, nivelul apelor subterane și de gradul de separare dintre apa de ploaie și deșeurile menajere.
- ✓ Obiectivele au fost atinse, adică sursele acestor poluanți au fost confirmate prin datele obținute.
- ✓ Se confirmă faptul că acest tip de poluanți sunt o funcție complexă a tipului și mărimii conurbației (comercială, rezidențială, mixtă), a tipului și densității traficului; curenții de aer și precipitațiile permit transportul acestor HAP-uri la distanță, dispersându-le.
- ✓ Fiecare HAP e asociat cu una dintre următoarele surse: mijloace de transport (Benzo(g,h,i)piren), uz casnic (piren), scurgerile de pe acoperiș (naftalina), etc.
- ✓ Sursele PAH-urilor provenite din uzul casnic sunt mult mai dificil de evaluat decât cele provenite din sursele industriale.
- ✓ S-au observat variații sezoniere, cu concentrații mai ridicate pe timp de iarnă (când se folosește și încălzirea locuințelor).

- ✓ HAP-urile sunt dificil de analizat în factorii de mediu, pe de o parte datorită concentrațiilor reduse în care sunt prezente, pe de altă parte datorită efectului de matrice.
- ✓ Pentru determinările cantitative impuse de activitatea de monitorizare s-au rezolvat aceste probleme, recurgându-se la extracția clasică lichid-lichid urmată de analiza prin cromatografie de lichide de înaltă performanță cu detecție de fluorescență.
- ✓ Metoda analitică dezvoltată întrunește sensibilitatea și selectivitatea impuse determinărilor, cu recuperări foarte mari (între 91 – 99%) și o bună reproductibilitate (CV între 3.22 și 4.99%) în cazul determinărilor din ape reziduale.

HIDROCARBURI AROMATICE POLICICLICE ÎN SISTEMUL DE APĂ REZIDUALĂ DIN REGIUNEA CLUJ-NAPOCA

Introducere

Municipiul Cluj-Napoca este așezat pe valea râului Someșul Mic, în partea de nord-vest a României, la 23°35'E, 46 °47'N, fiind considerat capitala neoficială a Transilvaniei. Zona metropolitană Cluj-Napoca și zona peri-urbană au o populație de aproximativ 400.000 locuitori. Încă din anii '50 când a devenit principalul centru urban al Depresiunii Transilvaniei și a avut o dezvoltare industrială spectaculoasă, poluarea a devenit o problemă pentru locuitorii județului, cu un număr tot mai crescut de persoane care au creat presiune prin creșterea progresivă a cerințelor de trai, alimentație și locuințe. Ca urmare, a apărut contaminarea cu HAP, afectând întregul mediu înconjurător.

Fiind situat la adăpostul Munților Apuseni, climatul orașului Cluj-Napoca este temperat continental, specific pentru regiunea deluroasă nord-vestică, cu diferențe locale datorate caracteristicilor de relief, ceea ce a dus la schimburi substanțiale în procesele care caracterizează circulația generală a atmosferei.

Apele reziduale sunt un sistem complex care conțin cantități de HAP (Gourlay-Francé et al., 2008) de la ape reziduale menajere sau amestecul ape reziduale menajere cu apele industriale și/sau apele pluviale urbane (Directiva Consiliului, 1991; MO 324, 2007). Apele reziduale urbane sunt ape poli-saprogene, puternic contaminate cu substanțe organice, având astfel un deficit ridicat de oxigen dizolvat (Popa et al., 2007). HAP pot fi rezultate în urma preparării alimentelor în gospodării sau magazine alimentare, din garaje, din spălarea vehiculelor, din stațiile de benzină, din încălzirea locuințelor, din scurgerile de pe acoperișuri, din depunerile de sol uscat sau umed (Boving and Neary, 2007; Drăghici et al., 2009; Iain et al. 2001; Motelay-Massei et al., 2006; Oros et al., 2007; Thornton et al., 2001). HAP se află pe lista principalilor indicatori ai calității apelor reziduale deversate în receptori; incluși în documentele normative privitoare la condițiile managementului apelor (MO 187, 2002).

Hydrocarburile aromatice policiclice sunt poluanți organici (Levinson et al., 2005) care pot afecta mediul înconjurător (Blanchard et al., 2004; Cao et al., 2005; Hwang and Foster,

2006) și totodată sănătatea publică; consecințele contaminării cu HAP a apelor reziduale urbane au fost, de asemenea raportate în diferite studii (Gasperi et al., 2008).

Pe plan mondial, HAP au fost studiate în diverse matrice de mediu (Hwang and Foster, 2006; Li et al., 2010; Maliszewska-Kordybach et al., 2009; Tsakovski et al., 2010).

Prezentul studiu se bazează pe datele experimentale obținute din octombrie 2010 până în mai 2011 din apele reziduale din sistemul de canalizare al Cluj-Napoca, principalul obiectiv fiind stabilirea concentrațiilor de HAP și identificarea potențialelor surse diferite de HAP în Cluj-Napoca (Alhafez L. et al., 2012).

Hidrocarburile aromatice polinucleare verificate în acest studiu sunt: naftalina, acenaften, fluor, fenantren, antracen, piren, benz (a) antracen, crisen, benzo (b) fluoranten, benzo (k) fluoranten, benzo (a) piren, dibenzo (a, h) antracen, benzo (g, h, i) perilen, indeno (1,2,3-c,d) piren.

Există patru mari canale colectoare în Cluj-Napoca: Coșbuc (care colectează apele reziduale din cartierul Mănăștur), Florești (care colectează apele reziduale din partea vestică a orașului), Napoca (care colectează apele reziduale din cartierul Grigorescu) și Someșeni. Canalele colectoare Coșbuc și Napoca transportă apele din centrul orașului Cluj-Napoca, iar Someșeni și Florești drenează apele din suburbiile orașului. Cartierele Mănăștur și Grigorescu sunt zone rezidențiale. Unul dintre siturile de prelevare a fost stabilit într-un canal colector din zona industrială, care se întinde de la gară la uzina de tratare a apei reziduale, având un diametru de 2,65m.

Sistemul de canalizare colectează apele reziduale și apele pluviale pentru locuitorii din Cluj-Napoca, Gilău, Florești și Baci, transportându-le în Someșeni, la stația de tratare a apei. Multe centre urbane sunt drenate printr-o singură rețea de canalizare; în care apele reziduale sunt amestecate cu scurgerile urbane din zilele ploioase (Passerat et al., 2010); în Cluj-Napoca, sistemul de canalizare este în proporție de 80% un sistem unic și 20% divizat (rețea separată pentru apele reziduale pluviale/menajere colectate din zonele Someșeni, Baci, Aurel Vlaicu, Zorilor și Mănăștur), debitul apelor reziduale fiind de 2,170 L/s. Apele uzate industriale sunt pre-tratate la nivelul zonelor industriale, iar apoi evacuate în sistemul de canalizare.

Județul Cluj are o rețea de 326 km de canale colectoare, din care 312 km se află în Cluj Napoca, iar restul în zonele menționate mai sus. 86% din străzile Clujului sunt drenate. Țevile de canalizare sunt făcute din materiale diverse – ciment pre-compactat, azbociment, PVC (mai ales cele cu diametru de 30-40 cm), ceramică, ciment, poliester cu fibră de sticlă.

În zilele noastre, încărcătura organică a apei reziduale a crescut cu 30% prin comparație cu cea de acum 10 ani, prin scăderea debitului apei consumate. Debitele apei reziduale diferă semnificativ în ceea ce privește momentele zilei, maximum fiind atins dimineața și seara, având variații sezoniere scăzute, asemeni apei potabile.

Analiza HAP este dificilă din cauza concentrației lor foarte scăzute (Charalabaki et al., 2005), precum și a interferențelor existente în apele reziduale urbane; este foarte important să se asigure un grad ridicat de sensibilitate, robustețe, selectivitate și versatilitate în privința metodei de analiză (Busetti et al., 2006; Jäntschi, 2003; Sánchez-Avila et al 2009). În acest studiu am folosit cromatografia lichidă de înaltă performanță, deoarece îndeplinește toate cerințele.

Materiale și metode

Produse chimice și reactivi

HAP-urile au fost achiziționate de la Supelco (Bellefonte, PA, USA), ca un amestec de HAP-uri pentru laboratoarele de analize chimice, cu o concentrație de 20-1000 $\mu\text{g/mL}$ în acetonitril: metanol (90:10). Toți solvenții folosiți au fost de tip HPLC, fiind furnizați de Merck (Darmstadt, Germany). Soluțiile de calibrare au fost pregătite zilnic prin diluarea soluției standard cu acetonitril. Apa ultrapură a fost obținută din sistemul de purificare a apei WATEK IWA 20.

Situri de prelevare probe

Au fost făcute măsurători în 20.10.2010, 31.01.2011, 28.02.2011, 21.03.2011, 08.04.2011 și 13.05.2011, pe coordonatele geografice ale siturilor de prelevare probe indicate în Tabelul 7 (Alhafez L. et.al, 2012a). Perioada de timp luată în considerare a fost caracterizată de mai puține precipitații în februarie și martie, iar în prima parte a lunii ianuarie a nins. Canalul colector Florești este localizat în partea de nord-vest a orașului, pe un drum național; canalul colector Coșbuc se află lângă Parcul Central; canalul colector Napoca se află lângă centrul orașului, iar canalul colector Someșeni este situat în estul orașului, lângă zona industrială (Fig. 6). Toate canalele colectoare se află sub rețeaua de străzi.

Trei probe au fost prelevate din scurgerile de pe acoperiș (două acoperișuri de țiglă și unul de zinc) din centrul orașului și o probă din apele scurse de pe acoperișul unei stații de benzină mari, pentru a verifica dacă aceasta poate fi o sursă de HAP.

Tabelul 7. Coordonatele geografice ale siturilor de prelevare a probelor

<i>Situri de prelevare probe</i>	<i>Coordonate geografice</i>
Canalul colector Florești	46°44'53,13"N 23°30'25,85"E
Canalul colector Coșbuc	46°46'01,88"N 23°34'31,39"E
Canalul colector Napoca	46°46'16,30"N 23°34'39,05"E
Canalul colector Someșeni	46°46'52,80"N 23°41'19,67"E
Zona industrială	46°47'31,04"N 23°39'32,79"E
Strada Iuliu Maniu – centrul orașului	46°77'08,87"N 23°59'30,4" E
Bvd. 21 Decembrie – centrul orașului	46°77'48,38"N 23°60'16,5" E
Garaj din centrul orașului	46°77'08,12" N 23°59'69,86"E
Stație de benzină	46°75'85,29" N 23°54'97,47"E

Prelevarea probelor s-a făcut în conformitate cu tehnica standard SR EN ISO 17993 (2004); un litru de apă a fost colectat pentru probe în sticle brune, curățate în prealabil cu un amestec sulfo-cromic, clătite cu apă distilată, și ulterior uscate în cuptor la o temperatură de 80°C. Prelevatoarele au fost umplute fără bule de aer, iar apoi transportate imediat la laborator, fiind depozitate la 4-5°C, până la efectuarea analizei chimice.

Extracția și analiza probelor

Determinarea HAP în matricele lichide presupune adeseori tehnici de prelevare convenționale precum extracția lichid-lichid (LLE), extracția în fază solidă (SPE), microextracția pe fază solidă (SPME). Microextracția cu spațiu pentru solvent (HSME), microextracția dispersivă lichid-lichid (DLLME), extracția în punctul de turbiditate (CPE) a fost dezvoltată pentru a identifica HAP în probele de apă din ultimii ani. În pofida

dezavantajelor LLE, aceasta s-a dovedit o tehnică utilă (Xinna et al., 2009), fiind raționamentul pe baza căruia am selectat-o pentru cercetarea mea.

Printre solvenții folosiți în literatură (diclormetan, ciclohexan, hexan, tetraclorură de carbon), pentru extracția lichid-lichid a hidrocarburilor aromatice polinucleare din apele reziduale, hexanul s-a dovedit cel mai potrivit pentru extracția HAP.

În prezent, metodele de referință ale Uniunii Europene recomandă extracția lichid-lichid cu hexan în locul celei cu diclormetan, solventul ales de EPA-S.U.A. (Gocan and Cobzac, 2006). Hexanul are o solubilitate scăzută în apă (13 mg/L la 20°C), o densitate care diferă considerabil de cea a apei (0,6548 g/mL), este foarte volatil și ușor de îndepărtat, fiind compatibil cu metoda de analiză și selectiv în relație cu HAP, având totodată puritate ridicată. În general, metodele de analiză pentru detectarea și cuantificarea HAP se bazează pe cromatografia gazoasă sau cromatografia lichidă (LC). Date fiind proprietățile fizico-chimice ale HAP (mai puțin solubile în apă și mai puțin volatile cu o greutate moleculară în creștere), considerăm mai potrivită utilizarea LC deoarece presupune un efort scăzut de preparare a probelor. Astfel, HAP au fost extrase folosindu-se extracția lichid-lichid cu hexan și stabilite prin cromatografia lichidă de înaltă performanță de detecție cu diode și soluție fluorescentă. Detectarea cu soluție fluorescentă permite o înaltă sensibilitate, în timp ce detectorul cu diode ajută la confirmarea identităților HAP.

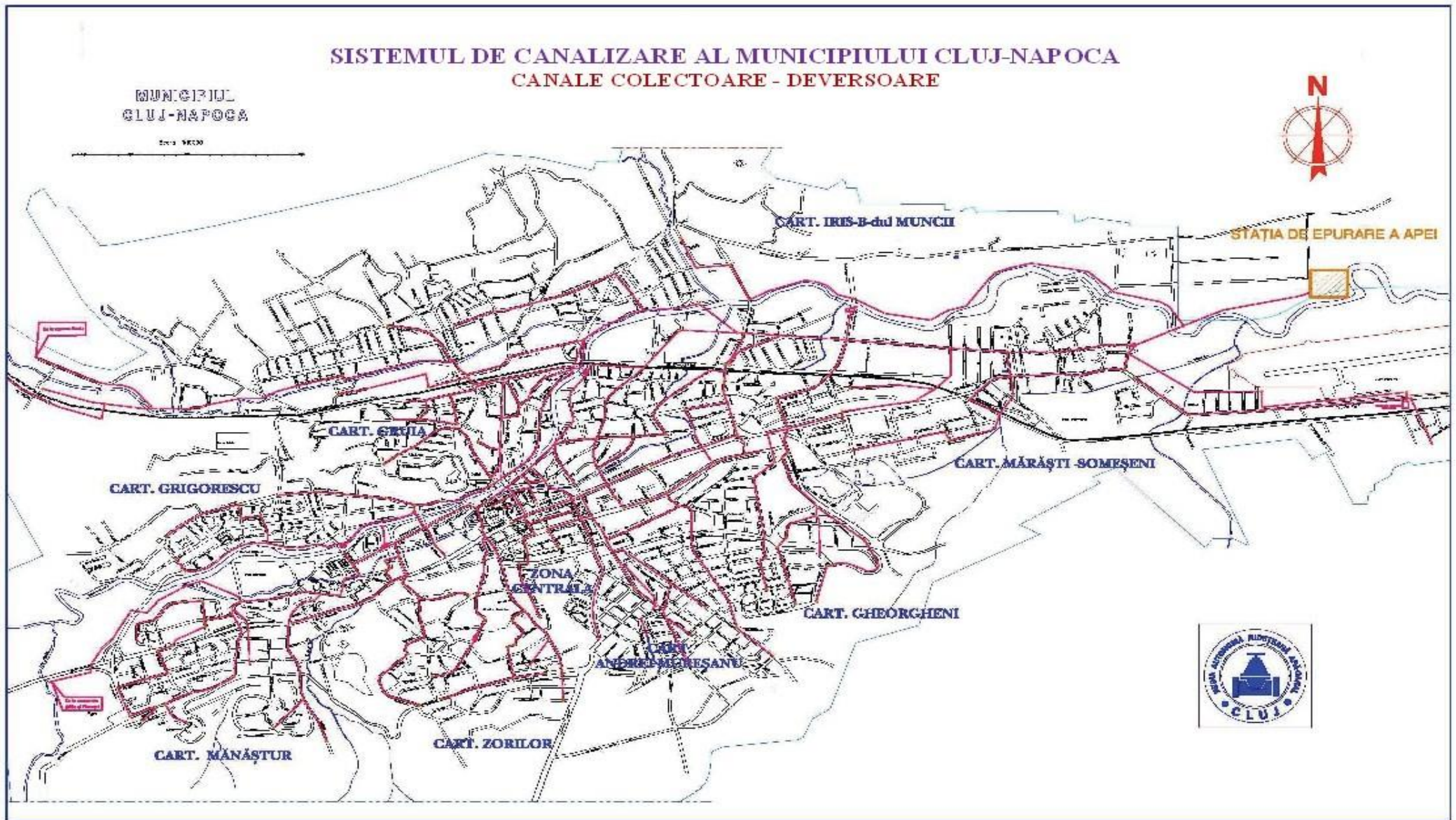


Fig. 6. Sistemul de canalizare al municipiului Cluj-Napoca

Studiul experimental

Inițial, materiile suspendate au fost înlăturate prin filtrarea pe un filtru de hârtie cu pori de mărime medie; probe de 1 L de apă reziduală filtrată au fost extrase cu hexan de 30 mL, folosindu-se o pâlnie de separare, atașată unui scuturător mecanic, fiind agitată la fiecare 60 minute. Hexanul fost uscat cu sulfat de sodiu apoi concentrat prin uscare într-un evaporator rotativ (roravapor). Reziduurile rezultate au fost din nou dizolvate în 1,5-2 mL de acetonitril.

Deoarece HAP sunt sensibile la lumină, probele extrase au fost depozitate în sticle învelite în folie de aluminiu pentru a minimaliza descompunerea fotolitică. Întreaga procedură de analiză durează aproximativ patru ore. S-a folosit un sistem de cromatografie lichidă de înaltă performanță Agilent 1100, alcătuit dintr-un degazor de solvent, un sistem de pompare cuaternar, un auto-prelevator, o coloană de cuptor, un detector cu diode și un detector cu soluție fluorescentă; separările au fost realizate cu o coloană Envirosep PP (125mm×4.6mm I.D), folosindu-se acetonitril: apă (45:55 v/v) ca fază mobilă (Alhafez L. et.al, 2012a).

Utilizându-se un debit de 1,5 mL/min și un volum de injecție de 20 μ L, separarea celor 16 HAP se petrece în mai puțin de 30 minute (Fig. 7).

Procesarea datelor a fost realizată folosindu-se Chemstation 08.03 Software. La inițializare, setările pentru detectorul cu soluție fluorescentă cu lungime de undă au fost următoarele: pentru excitație – 224 nm, pentru emisie – 500 nm. Pentru confirmarea identității la vârf, spectrul DAD a fost comparat cu spectrul compușilor de referință din biblioteca de spectre. Detecția limitelor a variat de la 0,05 ppb pentru naftalină la 0,001 ppb pentru alte

Sample Info : PAH Mix 0.5

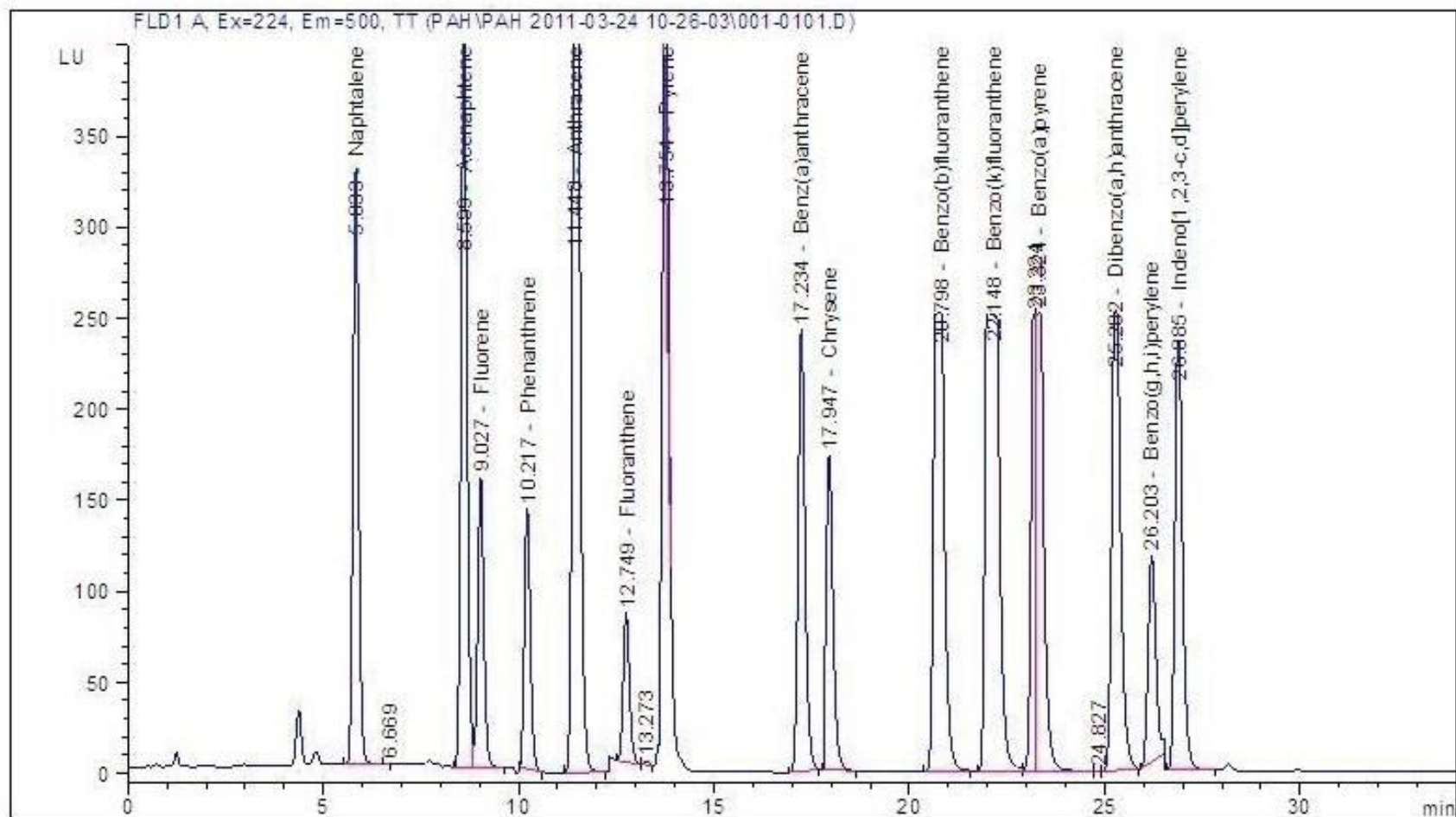


Fig.7. Cromatograma HAP pentru amestecul de referință

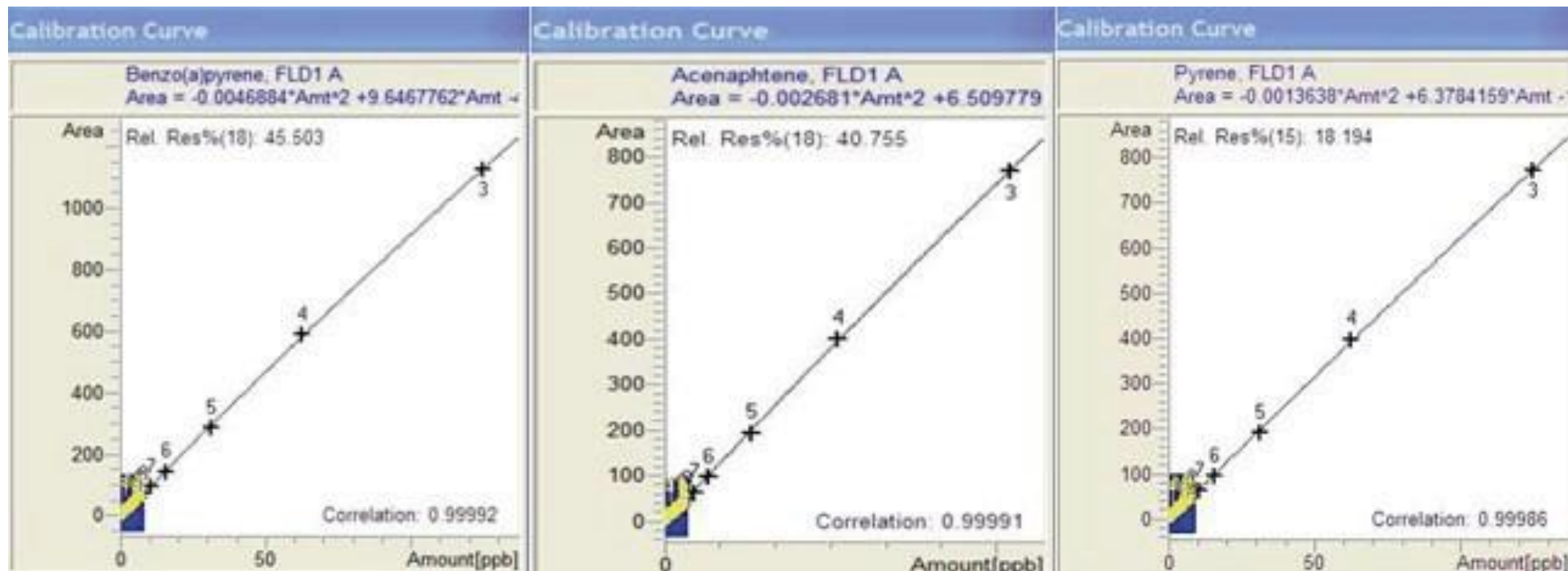


Fig. 8. Curba de calibrare a compușilor HAP selectați

HAP, în timp ce o bună liniarizare a fost obținută pentru toate HAP, cu coeficienți de corelație mai mari de 0,998 (Fig.8).

Rezultatele au fost exprimate printr-o valoare cumulativă de 5 compuși: benzo (a) piren, benzo (b) fluoranten, benzo (k) fluoranten, benzo (ghi) perilen și indeno (1,2,3-cd) piren și au fost exprimate printr-o valoare cumulativă de 14 compuși care includ, pe lângă HAP deja menționați, naftalină, acenaften, fluor, fenantren, antracen, piren, crisen, benzo (a) antracen, dibenzo (ah) antracen.

Rezultate și discuții

Concentrațiile ridicate de naftalină, fenantren, piren, crisen au fost detectate în canalul colector din zona industrială. Tabelul 8 prezintă concentrația de HAP în canalul colector din zona industrială și canalul colector Someșeni, care este mai apropiat acestei zone. Este evident că aproape toate concentrațiile de HAP din zona industrială sunt mai ridicate decât cele din canalul colector Someșeni (Alhafez L. et.al, 2012a).

Tabelul 8. Σ14 HAP din canalul colector din zona industrială și canalul colector Someșeni (octombrie 2010)

<i>HAP</i>	<i>Concentrațiile înregistrate în canalul colector din zona industrială (μg/l)</i>	<i>Concentrațiile înregistrate în canalul colector din Someșeni (μg/l)</i>
Naftalină	0,0818	0,0272
Acenaften	0,0092	0,0064
Fluor	0,0499	< pierderea prin uscare
Fenantren	0,1379	< pierderea prin uscare
Antracen	0,0011	0,0016
Piren	0,0229	< pierderea prin uscare
Benzo(a)antracen	0,0009	0,0060
Crisen	0,0155	0,0308
Benzo(b)fluoranten	< LOD	0,0018
Benzo(k)fluoranten	0,0006	0,0008
Benzo(a)piren	0,0002	< pierderea prin uscare
Dibenzo(a,h) antracen	< LOD	0,0010
Benzo(ghi)perilen	< LOD	0,0017
Inden	0,0007	0,0005
Σ14	0,3207	0,0777
Σ16	0,0015	0,0048

Tableul 9 prezintă concentrația de HAP din scurgerea apelor de pe acoperiș într-o manieră cumulativă, deoarece concentrațiile individuale de HAP sunt mult mai scăzute în aceste matrice.

Tablelul 9. Σ14 Concentrația de HAP din scurgerea apelor de pe acoperiș

<i>Material acoperiș</i>	<i>Σ14 HAP (μg/l)</i>
Zinc (garaj din centrul orașului)	0,1487
Țiglă (Bvd 21 Decembrie - centrul orașului)	0,0569
Țiglă (Str. Iuliu Maniu - centrul orașului)	0,1087

Astfel, acoperișurile pot fi considerate o sursă pentru concentrația de HAP, în funcție de tipul acoperișului, locația și vârsta acestuia. Distanța dintre acoperișurile analizate este de aproximativ 200 m; clădirile cu acoperiș din țiglă sunt situate în centrul istoric al municipiului Cluj-Napoca, iar garajul a fost construit în urmă cu 4 ani. După cum se poate observa, concentrațiile de HAP din scurgerile apei de pe acoperișul de zinc se dovedesc a fi de trei ori mai mari decât cele de pe acoperișurile de țiglă (Bvd. 21 Decembrie) și concentrația de HAP de pe acoperișul de țiglă de pe Str. Iuliu Maniu este dublă față de cea de pe acoperișul de țiglă de pe Bvd. 21 Decembrie.

În cazul scurgerii apelor de pe acoperiș, acele HAP cu o greutate moleculară ridicată sunt mai degrabă prezente în concentrație înaltă. (Figs. 9-11) (Alhafez L. et.al, 2012a). Pe acoperișul de țiglă se află naftalină, iar pe cel de zinc fluor.

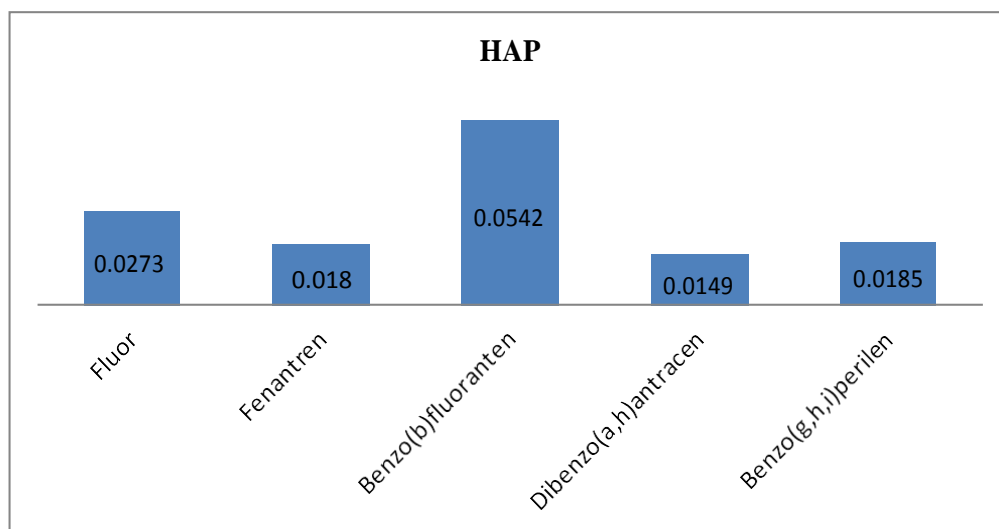


Fig. 9. Concentrațiile HAP pe acoperișul de zinc

Cele mai ridicate concentrații de HAP sunt înregistrate în canalul colector Coșbuc – în octombrie și februarie, în canalul colector Florești – în februarie și martie, în canalul colector Napoca – în octombrie și martie, în canalul colector Someșeni – în februarie.

În gospodării, HAP pot ajunge la 50-60% din totalul cantității de ape reziduale din sistemul de colectare pentru piren și fenantren (Coșbuc, Napoca). În canalul colector Coșbuc, concentrația de piren din octombrie și februarie a fost ridicată: 0,0429 ppb, respectiv 0,0326; concentrația de fenantren din octombrie și ianuarie a fost de 0,1960 ppb și 0,0799 ppb. În canalul colector Napoca concentrația de piren din martie a fost de 0,0646 ppb, iar cea de fenantren a fost ridicată în octombrie (0,1220 ppb).

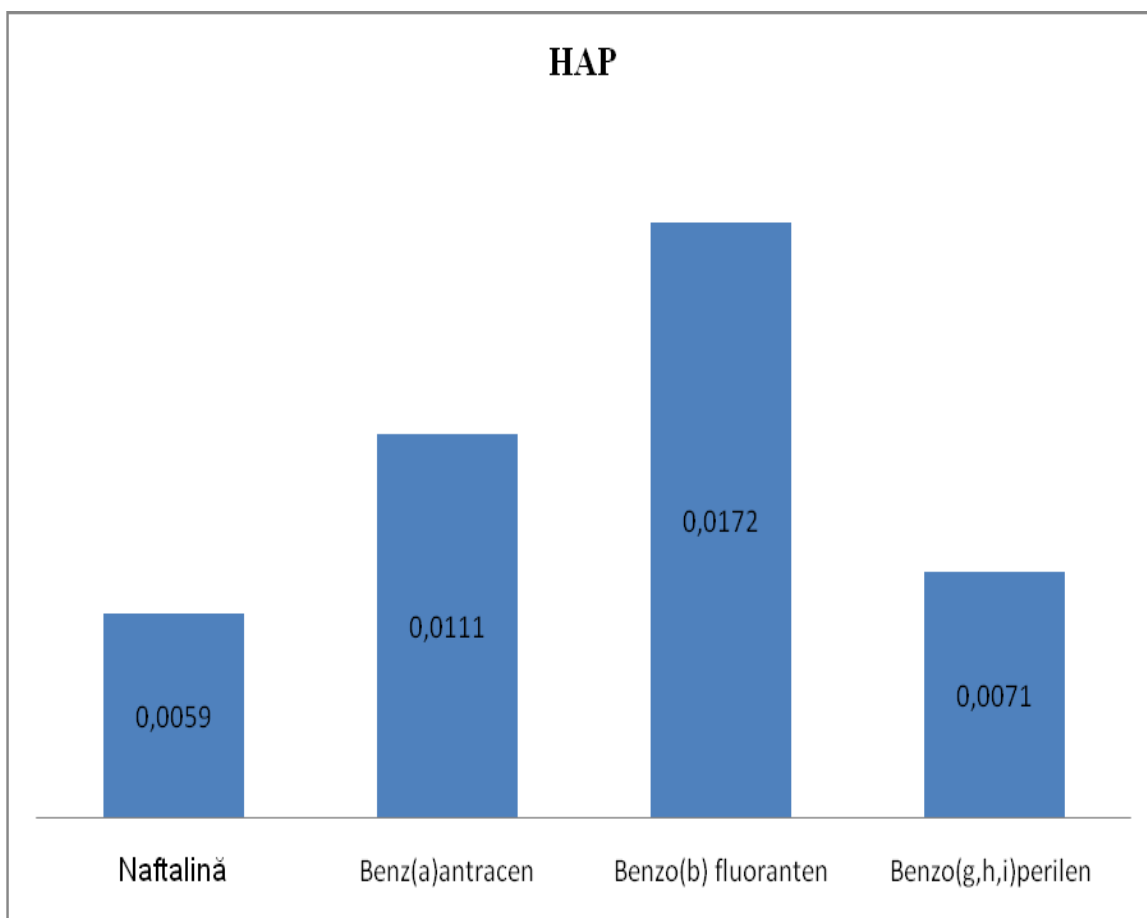


Fig. 10. Concentrații de HAP pe acoperișul de (Bvd 21 Decembrie - centrul orașului)

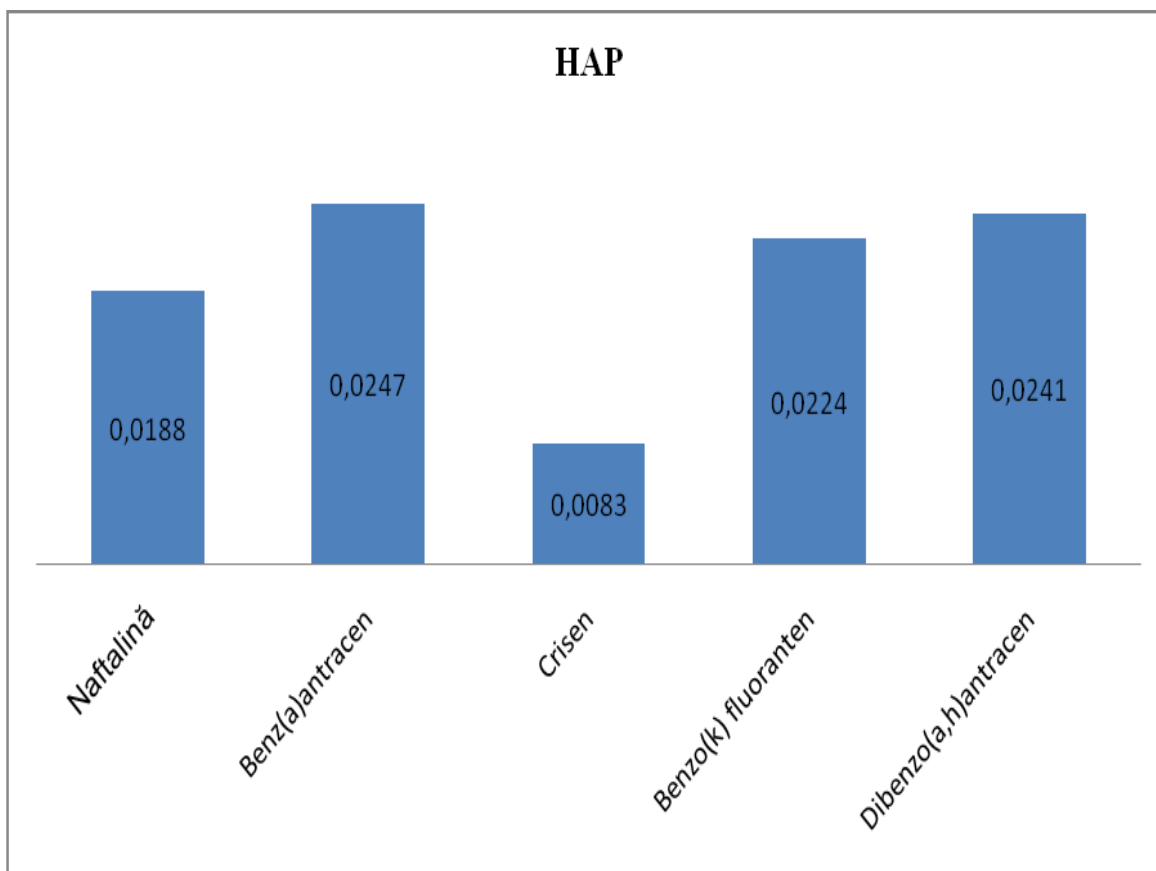


Fig. 11. Concentrațiile HAP pe acoperișul de (Str. Iuliu Maniu - centrul orașului)

Selecțiile apelor reziduale au inclus o stație de benzină cu spălătorie; aici, suma celor 14 HAP a fost de 0,3976 ppb, confirmând ipoteza că stația de benzină poate fi considerată o sursă importantă de HAP. Cele mai înalte concentrații înregistrate au fost de naftalină (0,1001 ppb), fluor (0,1116 ppb) și piren (0,1054 ppb). Fenantrenul, crisenul și benzo(k)fluoratenul au fost sub pierderea prin uscare. În toate cele trei sezoane monitorizate (octombrie – toamnă; ianuarie, februarie – iarnă; martie, aprilie, mai – primăvară) concentrațiile de hidrocarburi aromatice polinucleare au variat considerabil. (Figs. 12-15) (Alhafez L. et.al, 2012a).

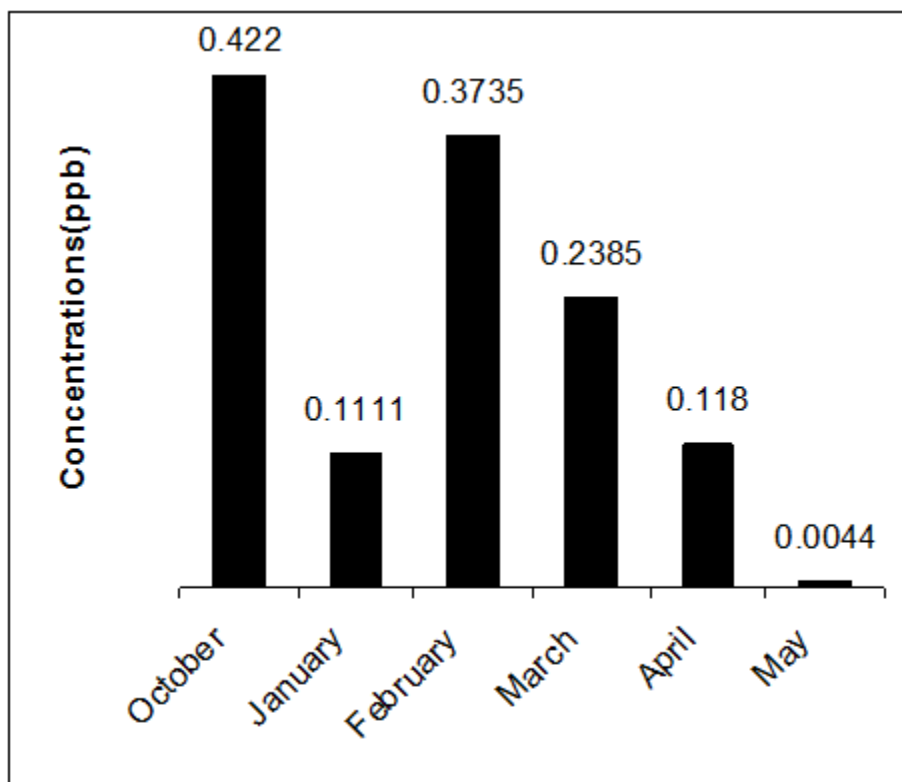


Fig. 12. Suma celor 14 HAP în canalul colector Coșbuc

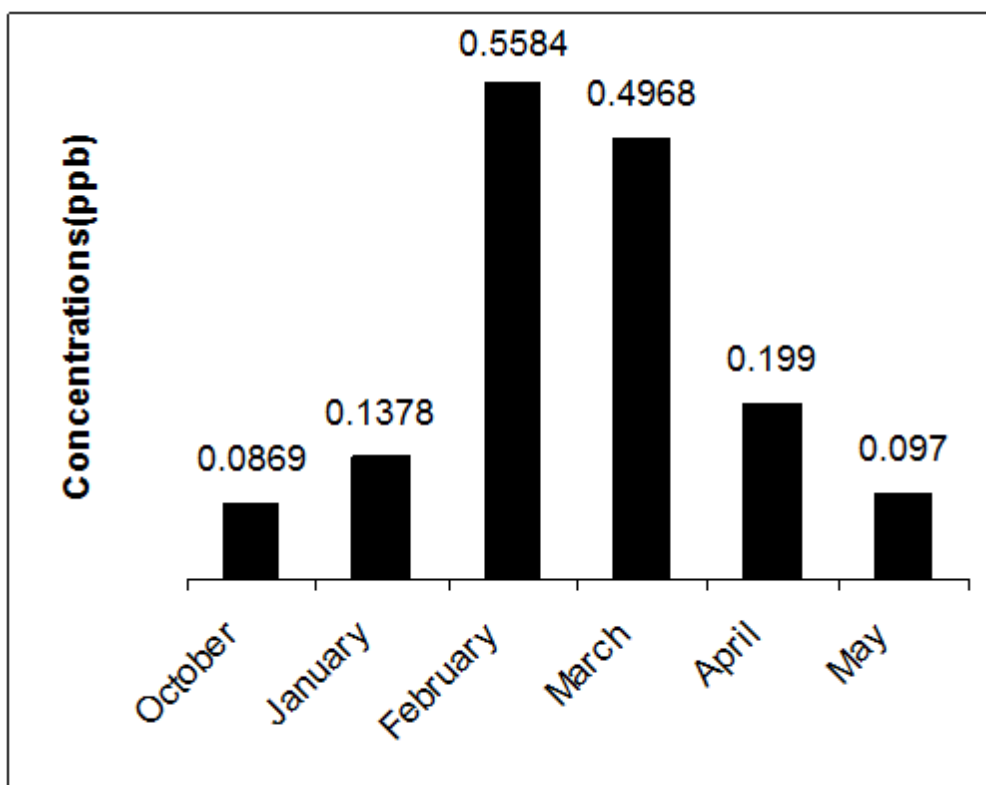


Fig. 13. Suma celor 14 HAP în canalul colector Florești

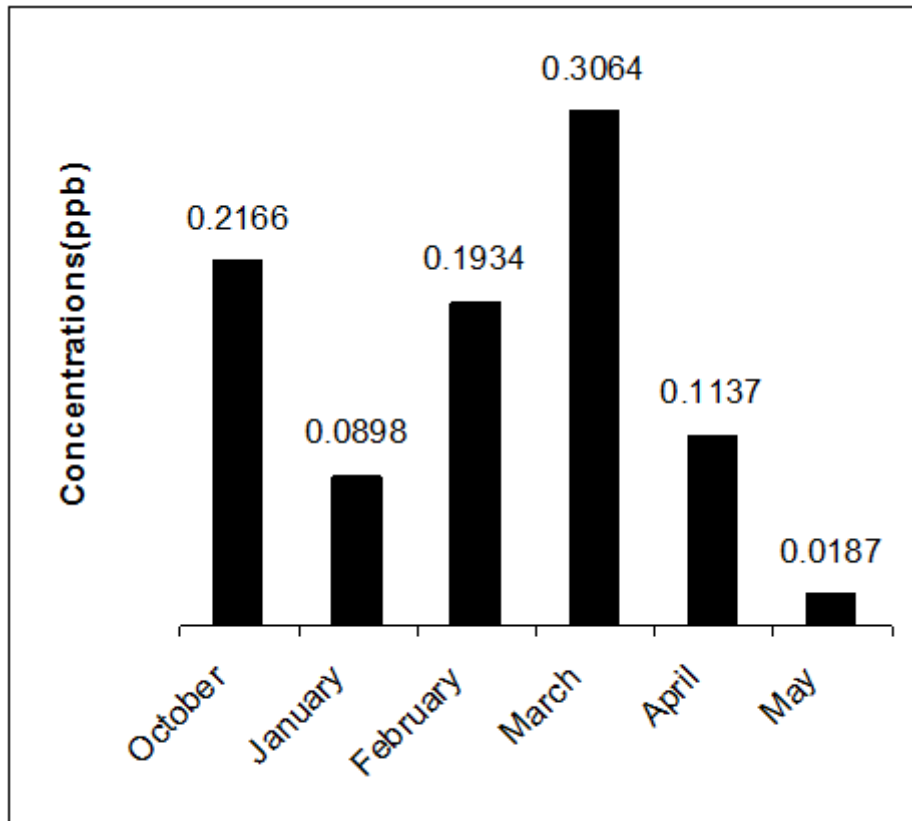


Fig. 14. Suma celor 14 HAP în canalul colector Napoca

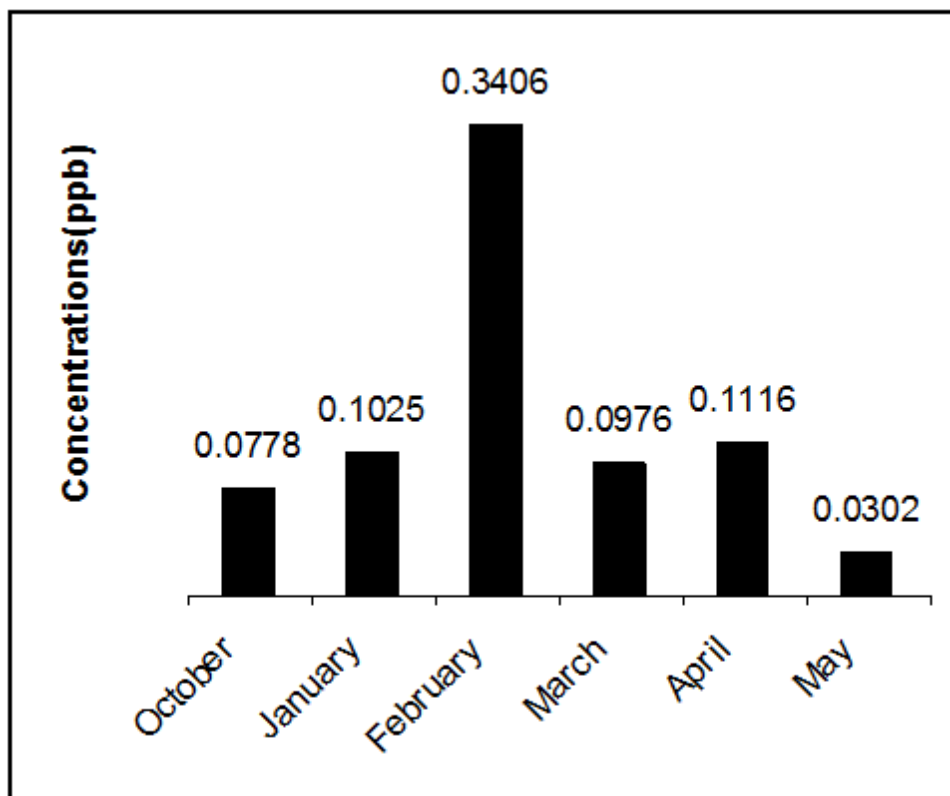


Fig. 15. Suma celor 14 HAP în canalul colector Someșeni

Sample Info : Cosbuc 31.01.2011
V = 600 ml

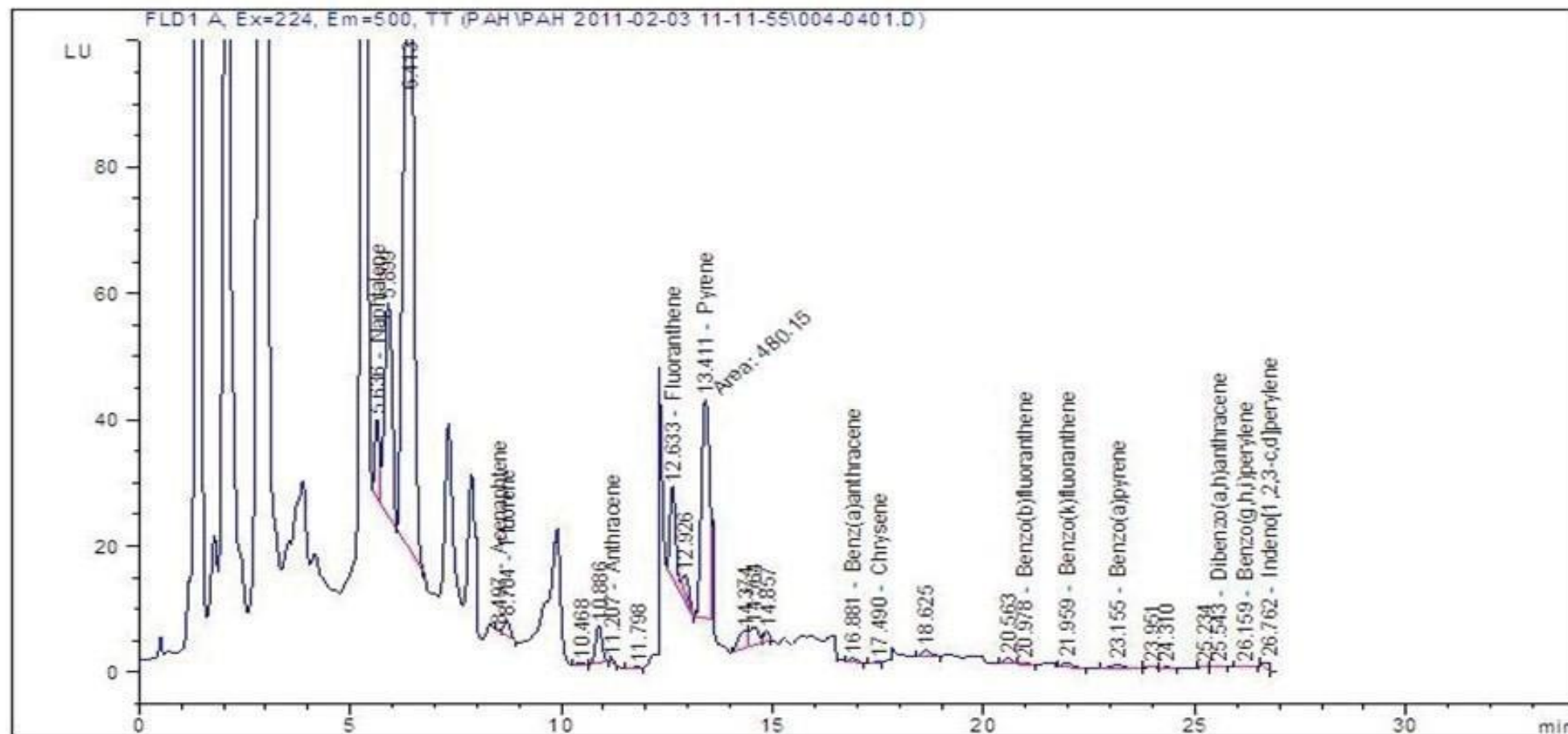


Fig. 16. O cromatogramă reprezentativă a HAP separate din apele reziduale urbane prelevate din canalul colector Coșbuc

În februarie numai benzo(k)fluorantenui a fost sub pierdere în urma uscării, în canalul colector Florești (Tabelul 10). Suma celor 5 HAP reprezintă aproximativ 3% din suma celor 14 HAP. În canalul colector Coșbuc există concentrații ridicate, care pot fi corelate cu traficul intens (Alhafez L. et.al, 2012a).

Tabelul 10. Concentrațiile de HAP din canalele colectoare în februarie

<i>Numele canalului colector</i>	<i>Σ5 HAP (ppb)</i>
Coșbuc	0,0104
Florești	0,0136
Napoca	0,0036
Someșeni	0,0102

CONCLUZII.

1. Hidrocarburi aromatice policiclice în sistemul de apă reziduală din regiunea Cluj-Napoca

Diferite componente ale HAP pot fi asociate cu fiecare dintre următoarele surse: uz menajer, gaze de eșapament de la automobile și camioane, scurgerile de ape de pe acoperișuri. Printre sursele importante de HAP mai enumerăm: platforme industriale din zona aeroportului, deversări de la platforma CUG și alte unități industriale, precum Armătura.

O proporție importantă a HAP din apele reziduale derivă din scurgerile de pe acoperișuri și stația de benzină cu spălătorie. Sursele de HAP din gospodării sunt mai dificil de analizat decât cele comerciale. Variațiile sezoniere au fost observate pentru HAP cu nivele ridicate iarna, când funcționează încălzirea gospodăriilor.

Datele obținute au oferit un tablou general al surselor de HAP pentru sistemul de canalizare al zonei urbane clujene, indicând că HAP din apele reziduale din Cluj-Napoca rezultă în special din prepararea alimentară care presupune procese de combustie dificil de identificat și cuantificat, precum și din traficul vehiculelor, unul din cele mai frecvente surse antropogene ale HAP.

Caracteristicile apelor reziduale municipale variază de la o locație la alta, în funcție de surse, ape uzate, folosirea solului, nivelul pânzei freatică și gradul de separație dintre apa provenită din precipitații și apele uzate. Rămâne nevoia de a identifica unele surse ale HAP poluante, în special cele mai importante surse care contribuie la sistem, cu precădere sursele difuze.

2. Hidrocarburile aromatice policiclice pe suprafața solurilor

Acest studiu a demonstrat că HAP fac parte din amestecul pedologic, având concentrații totale care variază între 0,09 și 81,40 $\mu\text{g}/\text{kg}$, cele mai ridicate înregistrări fiind pentru crisen (38,70 $\mu\text{g}/\text{kg}$), piren (14,78 $\mu\text{g}/\text{kg}$) și indeno(1,2,3-c,d)piren (10,48 $\mu\text{g}/\text{kg}$); cea mai ridicată contaminare pedologică a fost cea a solului din centrul orașului Cluj-Napoca (81,40 $\mu\text{g}/\text{kg}$), în timp ce valorile cele mai scăzute au fost înregistrate în zona agricolă rurală (Jucu – 0,09 $\mu\text{g}/\text{kg}$).

3. Hidrocarburile aromatice policiclice din reziduurile lichide de la stația de tratare a apei din Cluj-Napoca

Rezultatele obținute relevă nevoia de a face câteva schimbări tehnologice în gestionarea reziduurilor lichide pentru a reduce concentrația acestor poluanți organici la niveluri care permit aplicarea pe terenurile agricole a reziduurilor lichide, în conformitate cu viitoarea Directivă Europeană. Datorită instabilității igienice și a lipsei de maturitate ale HAP, reziduurile lichide nu pot fi introduse direct în mediul pedologic. Tratarea cu compost este o strategie preferată pentru utilizarea produselor secundare rezultate din tratarea apei.

4. Utilizarea reziduurilor lichide urbane în agricultură: limitări posibile datorită contaminării cu hidrocarburi aromatice policiclice

Prezentul studiu a relevat o contaminare scăzută a reziduurilor lichide provenite din stația de tratare a apelor menajere din Cluj-Napoca cu HAP (15,61 $\mu\text{g}/\text{kg}$ greutate proprie pentru concentrația generală de HAP), cu concentrații individuale de la 0,06 la 11,50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ greutate proprie, valorile cele mai mari înregistrate fiind pentru naftalină (11,50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ greutate proprie), fenatren (1,39 $\mu\text{g}/\text{kg}$ greutate proprie) și benzo (g,h,i) perilen (0,63 $\mu\text{g}/\text{kg}$ greutate proprie).

Întrucât valorile înregistrate pe durata perioadei studiului au fost scăzute, riscurile de mediu aferente contaminării cu HAP sunt destul de scăzute pentru cazul studiat; datorită caracterului lor hidrofobic, poluarea apelor subterane prin levigare poate fi exclusă. Totuși,

variațiile sezoniere a contaminării cu HAP sunt posibile, de aceea prezentul studiu va fi extins pe perioada unui an întreg.

5. Evaluarea cu HPLC a eliminării hidrocarburilor aromatice policiclice către secția de reziduuri lichide active a stației de tratare a apei din Cluj-Napoca

Prezența HAP în corpurile de apă este o problemă majoră la nivel local și global, dată fiind amenințarea pe care o reprezintă pentru ecosisteme. Metoda HPLC utilizată în studiul nostru este conformă cu standardele cerute pentru sensibilitate și selectivitate, cu grade ridicate de recuperare (între 91 și 99%) și o bună reproductibilitate (CV între 3,22 și 4,99%).

Cercetarea a demonstrat că naftalina, acenaftenul, fluorul, fenantrenul și antracenu au fost eliminate în mod eficient în timpul tratării apei, în timp ce benzo (b) fluorantenu, benzo (k) fluorantenu, benzo (a) pirenul, benzo (g,h,i) perilenul și dibenzo (a,h) antacenu, indeno (1,2,3-cd)perilenul au păstrat valorile mari, fiind rezistente la tratamentul biologic.

6. Detectarea fluorimetrică a hap din surse pirogene

Spectrele înregistrate pentru un set de soluție standard de HAP diluate de 0,01 $\mu\text{g/mL}$ - 0,05 $\mu\text{g/mL}$ arată maxime constante și proporționale la 305,14 nm, 381,41 nm și, respectiv, la 407,73 nm. Toate maximele pentru standardele investigate se situează între 400 și 470 nm. Rezultatele arată că HAP din sursele pirogene extrase și concentrate în acetonitril pot fi direct monitorizate prin spectrofluorimetrie. Tehnica are un potențial mare ca tehnică rapidă, ieftină și nedistructivă pentru biomonitorizarea pe teren a expunerii HAP în mediul înconjurător. Ca metodă calitativă, spectrofluorimetria poate fi utilizată cu succes, cercetarea asupra măsurătorilor cantitative folosind standardizarea internă sunt în curs de realizare. Pentru dezvoltarea viitoare a unui standard intern de măsurători ale HAP în mostrele din mediul înconjurător, rezultatele spectrofluorimetrice vor fi corelate cu viitoarea analiză GC-MS.

Mențiuni finale

Impacte diferite asupra mediului pentru PAH-uri diferite. Reducerea emisiilor la zero nu este practică deoarece ar presupune încetarea activității multor industrii importante: aluminiului, arderea combustibililor fosili, petrolieră, cocsului.

BIBLIOGRAFIE SELECTIVA

1. Abd-Elsalam H.E., E.E. Hafez, A.A. Hussain, A.G. Ali, A.A. El-Hanafy, 2009, Isolation and identification of three-rings polyaromatic hydrocarbons. *American-Eurasian Journal of Agricultural & Environmental Sciences*, 5 (1), 31 - 38.
2. Ahangar A.G., 2010, Sorption of PAHs in the Soil Environment with Emphasis on the Role of Soil Organic Matter: A Review. *World Applied Sciences Journal*, 11 (7), 759 – 765.
3. Alhafez L., N. Muntean, E. Muntean, T. Mihaiescu, R. Mihaiescu, D. Ristoiu, 2012a, Polycyclic aromatic hydrocarbons in wastewater sewerage system from the Cluj-Napoca area, *Environmental Engineering & Management Journal*, 11 (1), 5-12.
4. Alhafez L., E. Muntean, N. Muntean, 2012b, Assessment of urban pollution with PAHs' by snow analysis. *Buletin USAMV Agriculture*, 69 (2), 118-121. Cluj-Napoca, Romania, Print ISSN 1843-5246; Electronic ISSN 1843-5386.
5. Alhafez L., Muntean E., Muntean N., Dreve S., Ristoiu D., 2012c, Polycyclic aromatic hydrocarbons in urban surface soil from Cluj-Napoca (Romania). 37th International Symposium on Environmental Analytical Chemistry, 22-25.05.1012, Antwerp, Belgium, Book of Abstracts, p.189.
6. Alhafez L., Muntean E., N. Muntean, Ristoiu D., 2012, Urban soil contamination with polycyclic aromatic hydrocarbons in Cluj-Napoca: a case study. *Environmental Legislation, Safety Engineering and Disaster Management – ELSEDIMIA-International Conference – UBB Cluj-Napoca*, 25-27.10.2012, Romania, Book of Abstracts, p.2
7. Alhafez L., Muntean N., Muntean E., Ristoiu D., 2013a, Polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludge from Cluj-Napoca wastewater treatment plant, *Bulletin UASMV serie Agriculture* 70(2), 387-389, Cluj-Napoca, Romania, Print ISSN 1843-5246; Electronic ISSN 1843-5386.
8. Alhafez L., N. Muntean, E. Muntean, M. Duda, 2013b, Urban sludges utilization in agriculture: possible limitations due to their contamination with polycyclic aromatic hydrocarbons, *ProEnvironment*, 6, 438-440, Romania, ISSN 1844-6698, eISSN 20661363
9. Alhafez L., N. Muntean, E. Muntean, D. Ristoiu, 2013c, HPLC assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons' removal by Cluj-Napoca's active sludge wastewater treatment plant. *ProEnvironment*, 6 (16), 582-586, Cluj-Napoca, Romania, ISSN 1844-6698, eISSN 20661363

10. Blanchard M., Teil M.J., Ollivon D., Legenti L., Chevreuil M., (2004), Polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorobiphenyls in wastewaters and sewage sludges from the Paris area (France), *Environmental Research*, 95, 184–197.
11. Boving T.B., Neary K., (2007), Attenuation of polycyclic aromatic hydrocarbons from urban storm water runoff by wood filters, *Journal of Contaminant Hydrology*, 91, 43–57.
12. Busetti F., Heitz A., Cuomo M., Badoer S., Traverso P., (2006), Determination of sixteen polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous and solid samples from an Italian wastewater treatment plant, *Journal of Chromatography A*, 1102, 104–115.
13. Cao Z., Wang Y., Ma Y., Xu Z., Shi G., Zhuang Y., Zhu T., (2005), Occurrence and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in reclaimed water and surface water of Tianjin, China, *Journal of Hazardous Materials*, A122, 51–59.
14. Charalabaki M., Psillakis E., Mantzavinos D., Kalogerakis N., (2005), Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in wastewater treatment plant effluents using hollow fiber liquid-phase microextraction, *Chemosphere*, 60, 690-698.
15. Council Directive, (1991), Council Directive 91/271/EEC of 21 May 1991 concerning urban waste-water treatment, *Official Journal of the European Communities*, L 135, 40-52.
16. Draghici C., Dobrinas S., Chirila E., Stanciu G., (2009), Residues of polycyclic aromatic hydrocarbons from refinery spent catalysts, *Environmental Engineering and Management Journal*, 8, 935-938.
17. Gasperi J., Garnaud S., Rocher V., Moilleron R., (2008), Priority pollutants in wastewater and combined sewer overflow, *Science of the Total Environment*, 407, 263– 272.
18. Gocan S., Cobzac S., (2006), *Modern Method of Organic Samples' Processing*, Risoprint, Cluj-Napoca, Romania.
19. Gourlay-Francé C., Lorgeoux C., Tusseau-Vuillemin M.H., (2008), Polycyclic aromatic hydrocarbon sampling in wastewaters using semipermeable membrane devices: accuracy of time-weighted average concentration estimations of truly dissolved compounds, *Chemosphere*, 73, 1194–1200.
20. Hwang H.-M., Foster G.D., (2006), Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban storm water runoff flowing into the tidal Anacostia River, Washington, DC, USA, *Environmental Pollution*, 140, 416-426.
21. Jäntschi L., (2003), *Environment metrology and monitoring*, Amici, Cluj-Napoca, On line at: <http://lori.academicdirect.ro/works/?f=111>.
22. Levinson J., Sluszny C., Yasman Y., Bulatov V., Schechter I., (2005), Detector for particulate polycyclic aromatic hydrocarbons in water, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 381, 1584–1591.

23. Peng-hui Li P-h., Wang Y., Li Y-h., Wang Z-f., Zhang Hy., Xu P-j., Wang W-x., (2010), Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons deposition in PM_{2.5} and cloud/fog water at Mount Taishan (China), *Atmospheric Environment*, 44, 1996-2003.
24. Maliszewska-Kordybach B., Smreczak B., Klimkowicz-Pawlas A., (2009), Concentrations, sources, and spatial distribution of individual polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in agricultural soils in the Eastern part of the EU: Poland as a case study, *Science of the Total Environment*, 407, 3746–3753.
25. Motelay-Massei A., Garban B., Tiphagne-Larcher K., Chevreuil M., Ollivon D., (2006), Mass balance for polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban watershed of Le Havre (France): Transport and fate of PAHs from the atmosphere to the outlet, *Water Research*, 40, 1995–2006.
26. Oros D.R., Ross J.R.M., Spies R.B., Mumley T., (2007), Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) contamination in San Francisco Bay: A 10-year retrospective of monitoring in an urbanized estuary, *Environmental Research*, 105, 101–118.
27. Passerat J., Ouattara N.K., Mouchel J.M., Rocher V., Servais P., (2010), Impact of an intense combined sewer overflow event on the microbiological water quality of the Seine River, *Water Research*, 45, 893– 903.
28. Popa E., Zalaru C.M., Baciú I., (2007), *Organic Pollutants in the Environment*, (in Romanian), Bucharest University Publishing House, Bucharest.
29. Sánchez-Avila J., (2009), Determination and occurrence of phthalates, alkylphenols, bisphenol A, PBDEs, PCBs and PAHs in an industrial sewage grid discharging to a municipal wastewater treatment plant, *Science of the Total Environment*, 407, 4157–4167.
30. Thornton I., Butler, D., Docx P., Hession M., Makropoulos C., McMullen M., Nieuwenhuijsen M., Pitman A., Rautiu R., Sawyer R., Smith S., White D., Wilderer P., Paris S., Marani D., Braguglia C., Palerm J., (2001), *Pollutants in urban wastewater and sewage sludge*, Final report, ICON, I C Consultants Ltd, UK, London.
31. Tsakovski S., Tobiszewski M., Simeonov V., Polkowska Z., Namiesnik Tsakovski J., (2010), Chemical composition of water from roofs in Gdansk, Poland, *Environmental Pollution*, 158, 84–91.
32. Xinna Z., Lingyan F., Jia H., Jianwang L., Huili W., Changjiang H., Xuedong W. (2009), Analysis of PAHs in water and fruit juice samples by DLLME combined with LC-fluorescence detection, *Chromatographia*, 69, 1385-1389.
33. Hotărârea de Guvern privind stabilirea limitelor de încărcare cu poluanți a apelor uzate industriale și orasenesti la evacuarea în receptorii naturali, NTPA-001/2002. Publicat în Monitorul Oficial, Partea I nr. 187 din 20 martie 2002.
34. Ordinul de Ministru nr. 88 / 2007 pentru aprobarea Regulamentului-cadru al serviciului de alimentare cu apă și de canalizare. Monitorul Oficial al României, nr. 324 / 15 mai 2007

35. SR EN ISO 17993, (2004), Water quality - Determination of 15 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in water by HPLC with fluorescence detection after liquid-liquid extraction, International Organization for Standardization, On line at:
http://www.iso.org/iso/iso_catalogue/catalogue_tc/catalogue_detail.htm?csnumber=31666

Cuprinsul Tezei de doctorat

ACRONIME	5
INTRODUCERE	7
CAPITOLUL 1 GENERALITĂȚI DESPRE HIDROCARBURI AROMATICE	
POLINUCLEARE SAU POLICICLICE	15
Poluanții organici din apele uzate orășenești și nămolul de canal	15
Caracteristici generale ale poluanților organici	15
Sursele poluanților organici în apele uzate orășenești și nămolurile de canal	16
Proprietățile poluanților organici și distribuția lor în mediu	17
1.1.4. Comportamentul poluanților organici în mediu	18
Posibilități actuale de remediere în cazul apelor uzate orășenești și nămolul de canal	19
Generalități privind apele uzate orășenești și nămolul de canal	19
1.1.5.1.1. Caracteristicile apelor uzate orășenești	19
1.1.5.1.2. Caracteristicile nămolurilor	20
1.1.5.2. Drenajul urban	21
1.1.5.3. Modalități de tratare actuală ale apelor uzate orășenești și nămolului de canal	22
Hidrocarburile aromatice polinucleare din apele uzate orășenești și nămolul de canal	24
Prezentarea generală a hidrocarburilor aromatice polinucleare	24
Caracterizarea proprietăților fizico-chimice ale hidrocarburilor aromatice polinucleare	25
1.2.1.2. Surse majore	26
Trasabilitatea hidrocarburilor aromatice polinucleare în mediul înconjurător	28
1.2.2.1. Depunerea umedă și uscată	28
1.2.2.2. Scurgerile urbane	29
1.2.2.2.1. Scurgerile de pe acoperișuri	30
1.2.2.2.2. Scurgerea apelor pluviale urbane	31
1.2.2.2.3. Scurgerea urbană datorată topirii zăpezii	33
Metode de analiză a HAP din apele uzate orășenești și nămolul de canal	34
Metode de analiză a hidrocarburilor aromatice polinucleare	34
Metoda de analiză a hidrocarburilor aromatice polinucleare din apele uzate ..	36
1.3.1.1.1. Extracția HAP-urilor din proba de apă uzată	36
Metoda de analiză a hidrocarburilor aromatice polinucleare din	

nămolurile de canal / sol	42
1.3.2. Prezența hidrocarburilor aromatice polinucleare în apele uzate și nămolul de canal - studiu de literatură	50
CAPITOLUL 2. HIDROCARBURI AROMATICE POLICICLICE ÎN SISTEMUL DE APĂ REZIDUALĂ DIN REGIUNEA CLUJ-NAPOCA	52
Introducere	52
Materiale și metode	54
2.2.1. Produse chimice și reactivi	54
2.2.2. Situri de prelevare probe	54
2.2.3. Extracția și analiza probelor	55
Studiul experimental	58
Rezultate și discuții	61
CAPITOLUL 3 PREZENȚA HIDROCARBURILE AROMATICE POLICICLICE ÎN ECO-FACTORI DE MEDIU	69
Hidrocarburile aromatice policiclice pe suprafața solurilor	69
3.1.1. Introducere	69
3.1.2. Materiale și metode	71
3.1.3. Rezultate și discuții	73
Evaluarea poluării urbane cu HAP prin analizarea zăpezii	74
3.2.1. Introducere	74
3.2.2. Materiale și metode	75
3.2.3. Rezultate și discuții	75
Detectarea fluorimetrică a HAP din surse pirogene	77
3.3.1. Introducere	77
3.3.2. Procedura experimentală:	78
3.3.3. Rezultate și discuții	79
CAPITOLUL 4. EVALUAREA IMPACTULUI ASUPRA MEDIULUI GENERAT DE PAH-URI	81
Hidrocarburile aromatice policiclice din reziduurile lichide de la stația de tratare a apei din Cluj-Napoca	81
4.1.1. Introducere	81
4.1.2. Materiale și metode	82
4.1.3. Rezultate și discuții	82
Utilizarea reziduurilor lichide urbane în agricultură: limitări posibile datorită contaminării cu hidrocarburi aromatice policiclice	84

4.2.1. Introducere	84
4.2.2. Materiale și metode	85
4.2.3. Rezultate și discuții	86
Evaluarea cu HPLC a eliminării HAP-urilor din secția de reziduuri lichide active a stației de tratare a apei din Cluj-Napoca	87
4.3.1. Introducere	87
4.3.2. Materiale și metode	89
4.3.3. Rezultate și discuții	90
CAPITOLUL 5. CONCLUZII	92
BIBLIOGRAFIE	95