



LEARNING TOXICOLOGY
THROUGH OPEN EDUCATIONAL
RESOURCES

CALITATEA MEDIULUI MONITORIZAREA APEI

Camelia DRAGHICI, Ileana MANCIULEA

Transilvania University of Braşov

c.draghici@unitbv.ro, i.manciulea@unitbv.ro



Erasmus+

This work is licensed under a Creative
commons attribution – non commercial 4.0
international license



1. INTRODUCERE

Unitatea text de mai jos este parte din Modulul 6, Subiectul 4, ca informație suplimentară pentru Unitatea 2.

Această unitate/acest curs prezintă:

- luarea de probe specific și cerințele pre-tratamentului luării de probe pentru mostrele de apă;
- metode de analiză standard disponibile pentru determinarea poluanților prezenți în apă;
- regulamente ale UE cu privire la estimarea calității apei

La sfârșitul cursului, studenții vor putea să:

- descrie cum pot fi determinate indicatorii calității/ poluanții care sunt prezenți în apă;
- folosească regulamentele disponibile care conțin indicatorii calității pentru apele naturale și metodele analitice disponibile.

2. SAMPLING PENTRU MONITORIZAREA CALITĂȚII APEI

Probe de interes

Tipul probelor de interes pentru monitorizarea calității apei sunt apele naturale, atât pânza freatică (uneori și sedimentele), cât și apele de suprafață, incluzând apele curgătoare (de la izvoare până la marile râuri), cât și lacuri, mări, oceane, chiar și ghetari.

O categorie specială sunt apele de tranziție și de coastă datorită fiind implicațiile multinaționale ale poluării acestor ape.

De interes mai mic pentru acest curs sunt apele reziduale care sunt emisii lichide atunci când sunt eliberate în mediul înconjurător.

Reprezentativitatea probelor de apă

Nevoia de asigurare a reprezentativității probelor de apă este cunoscută. Apele de suprafață și cele din pânza freatică pot avea variații în compoziție depinzând de sezoane (uscat sau umed), de precipitațiile recente (diluarea poluării) și de consumul de apă.

Compoziția apelor de suprafață depinde de asemenea și de cursul de curgere al apei sau de fenomenul de stratificare, care apare în oceane, mări sau lacuri

adanci, sau cand doua fluvii de apa se unesc, in special atunci cand apa dulce se uneste cu apa sarata.

Cantitatea de probe de apa

Cantitatea de proba de apa de suprafata si de apa din panza freatica trebuie sa fie suficienta pentru a asigura atat analizele de laborator si cerintele pentru asigurarea calitatii, cat si pentru testele de controlul calitatii (QA/QC). De obicei, se iau intre 20-40 litrii de apa.

Instrumente pentru luarea de probe

De mare importanta pentru pastrarea apei sunt instrumentele de luat probe, sticlele gradate, deci, pentru probe diferite de apa sunt folosite recipiente/sticle diferite:

- sticlele transparente rezistente chimic (sticla de Pyrex) sunt folosite pentru determinarea compusilor organici (Figura 1.a);
- recipientele de polietilena sunt folosite pentru determinarea compusilor anorganici (Figura 1.b);
- tuburi speciale sunt necesare pentru luarea de probe din panza freatica (Figura 1.c) cu tuburi de pompare peristaltice si submersibile.



a.



b.



c.

Figura 1. Containere utilizate pentru eșantionarea apei: a. Sticlă Pyrex; b. sticle de polietilenă; c. eșantionarea tuburilor.

Tehnici de pregătire pentru luarea de probe

Tehnicile de pregătire pentru luarea de probe au fost deja prezentate în Modulul 6, Subiectul 3.

Pentru această unitate, două exemple de pregătire a probelor de apă au fost selectate:

- probele facute pentru determinarea cationilor de metale grele dizolvati in ape sunt pre-tratate bazandu-se pe: precipitare,, schimbul de ioni sau chelatatie si extractive;
- probele facute pentru analiza compusilor organic semi-volatili si non-volatili sunt pre-tratate bazandu-se pe: extractia fazei lichide sau fazei solide.

3. DETERMINAREA POLUANTILOR DIN APA

Doua importante directive ale uniunii europene reguleaza monitorizarea calitatii apei:

- Directiva 2000/60/EC care stabileste cadrul pentru actiunea Comunitatii in domeniul politicii apei; este cunoscuta ca Directiva pentru Cadru UE privind apa, sau chiar mai scurt WFD;
- Directiva 2009/90/CE care stabileste specificatiile tehnice pentru analizele chimice si monitorizarea statusului apei.

Supravegherea monitorizarii implica urmatoarele indicative:

- parametrii indicative ale tuturor elementelor de calitate biologici;
- parametrii indicative ale tuturor elementelor de calitate hidromorfologici;
- parametrii indicative ale tuturor elementelor de calitate fizico-chimice generale, acestea fiind de interes pentru acest curs.

3.1. Parametrii de calitate ai apei

Mai multi indicatori ai calitatii apei au fost selectati pentru a fi prezentati. Tabelul 1 prezinta grupe de indicatori de monitorizat precum si unitatile in care rezultatele monitorizarii sunt exprimate.

Indicatorii sunt grupati conform caracteristicilor lor commune in:

- indicatori care dau informatii despre conditiile de oxigenare: oxigen dizolvat, nevoia de oxigen chemical(COD) si nevoia de oxigen biochemical(BOD);
- indicatori care dau informatii despre prezenta nutrientilor, care pot contribui la fenomenul de eutropicare: nutrientii sunt clase de substante care contin atomi de nitrogen (ammoniac, nitriti, nitrati, compusi organic de nitrogen) sau atomi de fosfor.

- indicatori de salinitate: dati de continutul general de anioni si cationic;
- in categoria poluantilor de origini natural sunt inclusi in principal cationii de metal greu;
- alti indicatori relevant de origini organice sunt fenoli, surfactanti anionici si halogenuri organice absorbite (AOX).

Tabelul 1. Indicatorii de calitate ai apei.

Grupe de indicatori	Indicatori de calitate a apei	Unitate de masura
condiții de oxigenare	oxigenul dizolvat, consumul chimic de oxigen (COD), consumul biochimic de oxigen (BOD)	mg O ₂ /L
condițiile nutritive (contribuie la eutrofizare)	amoniu (NH ₄ ⁺), nitrați (NO ₂ ⁻), nitriți (NO ₃ ⁻), azot total (N)	mg N/L
	ortofosfați (PO ₄ ³⁻), fosfor total (P)	mg P/L
	clorofila A	μg/L
salinitate (ioni generali)	resturile de filtrat uscat la 105 ⁰ C, cloruri (Cl ⁻), sulfați (SO ₄ ²⁻), Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Na ⁺	mg/L
poluanți de origine naturală	total Cr (Cr ³⁺ , Cr ⁶⁺), Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , As ³⁺ , Ba ²⁺ , Se ⁴⁺ , Co ³⁺ , Pb ²⁺ , Cd ²⁺ , total Fe (Fe ²⁺ , Fe ³⁺), Hg ²⁺ , total Mn (Mn ²⁺ , Mn ⁷⁺), Ni ²⁺	μg/L
alți indicatori relevanți	fenoli, surfactanți anionici, halogenuri organice absorbite (AOX)	μg/L

Trecand de indicatorii calitatii chimice stabiliți de regulile Uniunii Europene, exista si alte categorii de interes pentru studiile de monitorizarea calitatii apei conduse in cadrul unor proiecte de cercetare pentru monitorizarea pe baza de cercatare. Acesti poluanti sunt din diferite categorii:

- compusi solubili si nesolubili;
- compusi organic si anorganici;
- cu greutate moleculara mare sau mica.

De exemplu, anionii organici si poluanti organici persistenti cum ar fi pesticidele, hidrocarburi aromatice policiclice (PAHs) sau bifenili policlorurați (PCBs) sunt de asemenea studiati.

3.2. Metode analitice pentru determinarea parametrilor de control ai apelor

Pentru toti indicatorii de calitate a apei, sunt disponibile standarde pentru metodele analitice ca Norme Europene (EN) sau standard de la seriile ISO, care sunt emise de Organizatia Internationala pentru Standarde (ISO).

Tabelul 2 prezinta o selectie din standardele EN si ISO si metodele analitice legate de acestea in care standardele sunt bazate pe determinarea indicatorilor pentru calitatea apei.

Tabelul 2. Analiza apei - metode standard (selecție).

Indicator de calitate a apei	Standard*	Metoda analitică
oxigen dizolvat (DO)	EN 25813:2000/C91:2009	titrimetric
consumul de oxigen chimic (COD)	EN ISO 8467:2001	
consumul biochimic de oxigen (BOD)	EN 1899-1:2003	
azot total	EN 25663:2000	
amoniac	EN ISO 11732:2005	
Cd, Ni, Cr, Pb, Cu, Co, Zn cationi	EN ISO 15586:2004	spectrometrie de absorbție atomică (AAS)
Ca, Mg cationi	EN ISO 7980:2002	
Hg cationi	EN ISO 12846:2012	
nitrați	EN ISO 13395:2002	spectrometrie de absorbție moleculară (UV-Vis)
nitriti	EN 26777/C91:2006	
cianură totală	EN ISO 14403-1:2012	
fosfor total	EN 6878:2005	
surfactanți anionici	EN 903:2003	cromatografie lichidă (LC / IC)
Br ⁻ , Cl ⁻ , F ⁻ , nitriți, nitrați, fosfat, sulfat	EN ISO 10304-1:2009	
Li ⁺ , Na ⁺ , NH ₄ ⁺ , K ⁺ , Mn ²⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Sr ²⁺ , Ba ²⁺	EN ISO 14911:2003	cromatografie gazoasă (GC)
halogenuri organice adsorbite (AOX)	EN ISO 9562:2005	

De exemplu, metodele titrimetrice sunt folosite pentru determinarea oxigenului, totalului de nitrogen sau indicatorilor de ioni de amoniac. Cationii de metale grele sunt determinate prin spectrometria de absorbție atomică. Unii dintre anionii anorganici și surfactanții anionici sunt determinați prin UV-VIS spectrometria de absorbție moleculară. Ionii generici (anioni și cationi) pot fi determinați prin cromatografie lichidă și cromatografie ionică, în timp ce cromatografia gazoasă este aplicată pentru determinarea halogenurilor organice absorbite.

Similar analizelor probelor de aer, pe lângă metodele de analiză standard, folosite conform regulilor pentru anumiți parametri ai calității aerului, alte metode analitice non-standard pentru orice poluant de interes sunt disponibile și acceptate în practica de laborator. Ambele categorii de metode analitice sunt subiecte de validare și acreditare în laborator, potrivit ISO/IEC 17025:2005, cu versiunea recentă ISO/IEC 17025:2017.

În acestă privință, Directiva 2009/90/EC spune că: statele membre trebuie să se asigure că toate metodele de analiză, incluzând laboratorul, pe teren sau on-line, folosite cu scopul monitorizării chimice de către anumite programe conduse sub Directiva 2000/60/EC sunt validate și documentate conform cu EN ISO/IEC-17025 standard pentru alte standard echivalente acceptate la nivel internațional.

Pentru a exemplifica, Tabelul 3 oferă exemple de metode analitice și tehnici disponibile pentru determinarea metalelor grele din probele din mediul înconjurător (Draghici 2011).

Tabelul 3. Determinarea metalelor grele din probele de mediu.

Metode și tehnici	Simbol	Analiză individuală / multielement	Aplicații
Tehnici optice			
spectrometrie de absorbție atomică	AAS	singur- / multielement	- metoda utilizată pe scară la metoda standard
spectrometrie de emisie atomică cu plasmă cuplată inductiv	ICP - AES	simultan multi-element	- metoda utilizată pe scară largă - analiza urmelor de mediu
spectrometrie de masă cuplată inductiv	ICP - MS		- metoda utilizată pe scară largă -- utilizat, de asemenea, pentru determinarea izotopilor

analiza activării neutronilor	NAA		-cele mai multe elemente --unele cu limitare (Pb)
spectrometrie de fluorescență atomică	AFS	un singur element	-mercur, arsenic și seleniu
spectrometrie de absorbție moleculară			--analiza speciei (Cr, As, Se, Sn, Hg, si Pb)
Tehnici de separare			
gaz cromatografie	GC	simultan multi-element	-compuși volatili sau stabili termic din Hg, Sn, Pb
cromatografie lichidă	LC		--analiza speciei (Cr, As, Se, Sn, Hg, si Pb)
ion cromatografie	IC		--cationi metalici
electroforeza capilară	CE		- cationi metalici - oxoanioane ale As, Se -- compuși organici metalici
Tehnici electrochimice			
tehnici electrochimice		analiza consecutivă a ionilor metalici	-analiza speciei (Cr, As, Se, Sn, Hg, si Pb)
Tehnici biochimice			
tehnica imuno-chimică		un singur element	- orice poluant pentru care poate fi generat un anticorp adecvat

Toate aceste metode și tehnici sunt folosite pentru a determina compușii metalici și metaloizi prezenți în diferite matrici de mediu. Unele metode sunt aplicabile în mod special ca tehnici de singur-element (AAS, AFS, spectrometria, metode imuno chimice) sau simultan ca tehnici multielement (AAS, ICP-AES, ICP-MS, NAA, GC, LC, IC, CE). Această caracteristică poate fi considerată un avantaj sau un dezavantaj, depinzând de conținutul probei și de telul analitic. Unele metode și tehnici sunt potrivite pentru determinarea formelor cationice sau oxoanionice ale metalelor grele și altele pentru formele organometalice. Analiza specifică a unui element (metal) este de asemenea posibilă. Analiza specifică este importantă pentru că concentrația speciilor toxice este relevantă în setarea standardelor ecologice și ale mediului înconjurător.

Alte exemple de metode analitice disponibile pentru determinarea poluanților din diferite matrici de medii sunt date în Tabelul 4, conținând tehnici de separare aplicate pentru analiza pesticidelor. Pentru a arăta interesul pentru validarea metodelor nu doar pentru laboratoarele obișnuite, dar și pentru laboratoarele de cercetare, tabelul prezintă de asemenea o secțiune de criterii de validare care au fost folosite în publicarea cercetării. (Draghici 2013)

Tabelul 4. Determinarea pesticidelor din probele de mediu.

	pesticide	Matric e	Tehnica de separare	Validation criteria							
				Selectivitatea	repetabilitatea	Precizie	Recuperare	Liniaritatea	LOD	LOQ	Robustete
1	hexazinonă, tebuthiuron, diuron	sol	HPLC-UV		✓	✓	✓	✓	✓	✓	
2	insecticide heterociclice	ape (robinet, lac)	HPLC- DAD		✓		✓	✓	✓		
3	fungicide; carbamați; organofosforice	nămol	LC-MS	✓	✓		✓	✓	✓	✓	
4	pesticide	suprafață și apă subterană	GC-MS		✓	✓	✓	✓	✓	✓	
5	procimidon	sol	GC-MS		✓		✓	✓	✓	✓	
6	organofosfați	apa	GC-MS		✓		✓	✓	✓	✓	✓
7	dimetomorf	sol	GC-ECD		✓		✓	✓	✓	✓	
8	fenpropidin	sol	LC- MS/MS; GC-MS				✓	✓	✓		
9	diafenthiuron	sol	HPLC-MS				✓	✓	✓		

Abbreviations: GC-ECD – gas chromatography-electron capture detector; GC-MS – gas chromatography-mass spectrometry; HPLC-UV – high performance liquid chromatography-UV detection; HPLC-DAD – high performance liquid chromatography-diode array detection; LC-MS – liquid chromatography-mass spectrometry; LC-MS/MS liquid chromatography-tandem mass spectrometry-mass spectrometry.

Toate aceste tehnici analitice sunt utilizate ca metode standard, metode nestandardizate sau în metode dezvoltate de laborator.

BIBLIOGRAFIE

1. Chunlong C.Z., Fundamentals of Environmental Sampling and Analysis, John Wiley & Sons, Hoboken NJ, USA, 2007.

2. Colbeck, I., Draghici, C., Perniu, D., (Eds), Environmental Pollution and Monitoring, in EnvEdu series, ISSN 1584-0506, ISBN 973-27-1169-8, Romanian Academy Press, Bucharest, 2003.
3. Draghici, C., Jelescu, C., Dima, C., Coman, Gh., Chirila, E., Heavy Metals Determination in Environmental and Biological Samples, in Simeonov, L.I., Kochubovski, M.V., Simeonova, B. G. (Eds.), Environmental Heavy Metal Pollution and Effects on Child Mental Development, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2011, 145-158.
4. Draghici, C., Galan, E., Stoian, M.G., Method Validation for Pesticides Identification, in Simeonov, L.I., Kochubovski, M.V., Simeonova, B. G. (Eds.), Environmental Security Assessment and Management of Obsolete Pesticides in Southeast Europe, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2013, 365-380.
5. Patnaik P., Handbook of Environmental Analysis, 2nd Edition, CRC Press, Taylor and Francis Group, Boca Raton FL, USA, 2010.
6. Directive 2000/60/EC establishing a framework for Community action in the field of water policy;
7. Directive 2009/90/CE establishing the technical specifications for chemical analysis and monitoring of water status.
8. <https://www.en-standard.eu/search/?q=water%20quality>
9. <https://www.eurachem.org/index.php/news/newsarts/230-nws-iso17025-2017>
10. <https://www.youtube.com/watch?v=dH1Kf7qtrBw>



**VNIVERSIDAD
D SALAMANCA**

CAMPUS OF INTERNATIONAL EXCELLENCE



ALMA MATER STUDIORUM
UNIVERSITÀ DI BOLOGNA



South-Eastern Finland
University of Applied Sciences

U. PORTO



**Universitatea
TRANSILVANIA
din Braşov**



**UNIVERZITA
KARLOVA**



ИКИТ

<https://toxoeer.com>

Project coordinator: Ana I. Morales
Headquarters office in Salamanca.
Dept. Building, Campus Miguel de Unamuno, 37007.
Contact Phone: +34 663 056 665