



A XVII-a Conferință internațională – multidisciplinară
„Profesorul Dorin Pavel – fondatorul hidroenergeticii românești”
SEBEȘ, 2017

METODE ȘI TEHNOLOGII ECO-INOVATIVE PENTRU REDUCEREA ȘI RECICLAREA POLUANȚILOR ORGANICI PERSISTENȚI DIN MEDIUL ÎNCONJURĂTOR – Prezentare Generală

Mihaela ORBAN, Carmen CRISTOREAN,
Oana-Adriana CRIȘAN, Elena-Simina LAKATOS

ECO-INNOVATIVE METHODS AND TECHNOLOGIES FOR REDUCING AND RECYCLING OF PERSISTENT ORGANIC POLLUTANTS FROM ENVIRONMENT-AN OVERVIEW

The most toxic pollutants in the environment that originated from human activities are the Persistent Organic Pollutants (POPs) which are chemicals that accumulate and persist in the environment through the trophic web causing negative effects to human and environment health. POPs present a high risk because of their capacity to be transported across the borders affecting even regions where they have never been used or produced. This article presents a general description of the persistent organic pollutants and their level at the UE level and aim to revise the best available methods and technologies utilized in reducing POPs, along with their advantages and disadvantages. The flux of the persistent organic pollutants in the environment is also outlined with the purpose to identify the low spots that need to be addressed.

Keywords: POP, bioremediation, sustainability, hazardous substances
Cuvinte cheie: POP, bioremediere, sustenabilitate, substanțe periculoase

1. Introducere

Conform Convenției Stockholm [1], poluanții organici persistenti (POP) sunt substanțe chimice care prezintă proprietăți toxice, rezistă

degradării, au capacitatea de a se bioacumula de-a lungul lanțului trofic și sunt transportate prin intermediul aerului, apei sau speciilor migratoare peste granițele internaționale, ajungând să fie depozitate la mari distanțe de locul lor de producere și eliberare. Aceste substanțe au fost/sunt folosite ca și pesticide, solvent, dezinfectanți, farmaceutice, sau ca și substanțe chimice în industrii. În cea mai mare parte sursa principală a POP-urilor este antropică, iar pătrunderea în ecosistem se poate face prin scurgeri din agricultură, industrii, din zonele urbane, sisteme de drenare, sau din depozite [2].

Cercetarea și monitorizarea acestor substanțe a început o dată cu primele dovezi ale efectelor poluanților organici persistenti asupra ecosistemelor și organismelor din anii 60' [3]. De atunci s-a început demararea unor programe de monitorizare, reducere și remediere, fiind adunate date din întreaga lume ce prezentau contaminare oceanelor și aerului, inclusiv a oceanului Arctic și a organismelor și omului [4]. Astfel, în 1981 începe prima monitorizare sistematică a poluanților organici persistenti (POP) continuând cu programe internaționale de monitorizare continuă și de reducere acestora, inclusiv a efectelor lor, culminând cu Protocolul Aarhus 1998 [5] și Convenția de la Stockholm din 2001 realizată de UN și adoptată de 187 de țări [1].

Poluanților organici persistenti produși intenționat au fost folosiți în de la constatarea lor din 1962, în agricultură, controlul bolilor, producție, procese industriale. La ora actuală marea majoritate a producerii acestor substanțe s-a sistat, însă au rămas depozite cu aceștia. Poluanți chimici persistenti produși neintenționat sunt substanțe chimice care rezultă din procese industriale sau arderi. Pentru reducerea totală a acestora, semnatarilor Convenției li se cere aplicarea celor mai bune practici și tehnologii existente [1].

1.1. Reglementări privind Poluanții Organici Persistenti

Reglementările cu privire la utilizarea POP la nivelul Uniunii Europene are la bază Convenția de la Stockholm și sunt sub Regulamentul 850/2004/CE [6]. În România, reglementările cu privire la poluanții organici persistenti se află în legea 261/2004 ce ratifică Convenția Stockholm privind poluanții organici persistenti [7].

1.2. Monitorizarea și evaluarea POP

În Europa, pe baza Regulamentului 850/2004/CE s-au interzis producerea acestor substanțe, iar din datele furnizate de EEA se arată că emisiile unor compuși din grupul poluanților organici persistenti a scăzut cu până 80 %, după cum se observă în figura 1. Acest date însă nu sunt complete deoarece nu toate țările au raportat date pentru

acești poluanți [8]. La nivelul României, la ora actuală, monitorizarea și evaluarea POP se realizează foarte rar și doar punctual, datorită costurilor [9].

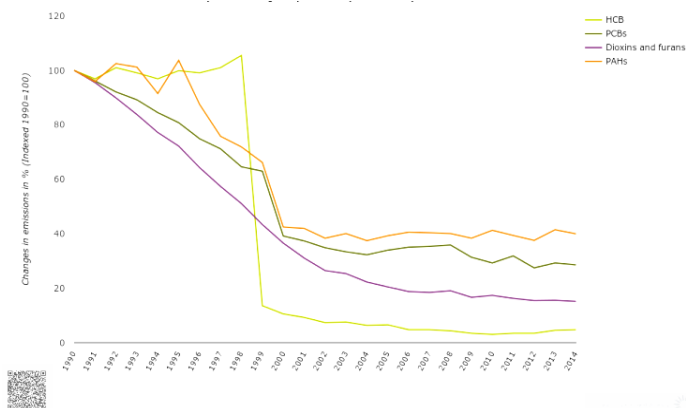


Fig.1

Tendențele emisiilor POP la nivelul UE (1990-2014) [9]

Conform datelor furnizate de Agenția Europeană de Mediu, s-a raportat în general scăderi ale emisiilor POP la nivelul țărilor. Există rapoarte care arată și o creștere a unor emisii, cum e de exemplu creșterea emisiilor de hidrocarburi policiclice aromate la nivelul Islandei cu peste 50 % și Danemarcei cu aproximativ 20 %. Cea mai importantă sursă a emisiilor POP în anul 2014 a fost cea „Comercială, din instituții și case” [8].

2. Metodologii și tehnologii inovative de remediere POP

Pentru remedierea siturilor contaminate cu poluanți organici persistenți trebuie avute în vedere legile, metodele și tehnicile adecvate aplicabile sitului respectiv. În acest sens metodele de remediere evaluate și selectate trebuie să aibă ca și scop: (1) protejarea sănătății umane și a mediului, (2) să aibă capacitatea de a atinge standardele și obiectivele în curățarea mediului și (3) să poată controla și remedia sursele de poluare [10]. În vederea căutării celor tehnologii și practici aplicabile existente [11], s-a folosit motorul de căutare Google Patent și Google Scholar, precum și proiecte realizate la nivelul UE, folosind ca și cuvinte de căutare denumirea poluantului și cuvintele „remediere”, „bioremediere”, „tehnologii inovative”, în limba engleză, luându-se în considerare patente și metode publicate după anul 2000. În tabelul 1 (POP și metodele/tehnologiile de remediere a lor) sunt prezentați poluanții organici persistenți, pe baza listei recente a Convenției Stockholm [1] și tehnologiile de remediere a lor.

Tabelul 1

Denumire POP	Metoda/tehnologia	Avantaje	Dezavantaje	Ref.
Aldrin	Bioremediere microorganismele	prietenosă cu mediu	necesită timp	[12]
	Degradare prin oxidare cu persulfat	degradare a 99,9 % în 180 min	posibile emisii de gaze	[13]
Dieldrin	Bioconversie cu fungi	39 %/30zile	necesită timp	[14]
Clordan	Ultrasunete/Fe	96 %	consum de energie	[15]
Endrin	Tehnici chimice modificate	85-90 % remediere	pierderea microorganismelor din sol	[16]
Clordecon	Degradare microbiană	50 µg/mL,	necesită timp	[17]
Heptaclor	Bioremediere microbiană	mecanism genetic de exactitate	încă în studiu	[18]
Hexabromobifenil	Extracție lichidă	timi reduși	recuperare redusă	[19]
Hexabromociclododecan	Bioremediere cu comunități microbiene	57-60 %/40 zile	necesită timp	[20]
Hexabromodifenil eter	Bioremediere microbiană	mecanism genetic de exactitate	încă în studiu	[18]
Heptabromodifenil eter	Decontaminare oxidativă	acționează direct	capacitate redusă	[21]
Hexaclorobenzen (HCB)	Metode chimice și microbiologice	rata de 52-59 %	consum de energie	[22]
α-Hexaclorociclohexan (α-HCH)	Declorinare catalitică	rată mare de conversie (99 %)	emisii de gaze	[23]
β-Hexaclorociclohexan (β-HCH)	Declorinare catalitică	rată mare de conversie (99 %)	emisii de gaze	[23]
γ-Hexaclorociclohexan (Lindan)	Declorinare catalitică	rată mare de conversie 99 %	emisii de gaze	[23]
Mirex	Ultrasunete	97 %	consum de	[15]

			energie	
Pentaclorobenzen (PeCB)	Zeoliți apolari de remediere a apelor	grad mare de tratare	limitat	[24]
Policlorinat bifenil (PCB)	Bioremediere cu enzime catalitice a bacteriilor termofile	reducere POP	Consum de energie (costuri)	[22]
Endosulfan tehnic (2 izomeri)	Bioremediere microbiană	rata între 69-100 %	necesită timp	[23]
Tetrabromodifenil eter	Extracție lichidă	timi reduși	recuperare redusă	[19]
Pentabromo difenil eter	Bioremediere microbiană	cost eficientă	încă la nivel de laborator	[28]
Toxafen	Fitoremediere	prietenos cu mediu	necesită timp	[29]
Diclorodifeniltricl oroetan (DDT)	Tehnologia Fier zero valent (ZVI)	comercial, efect pozitiv în remediere	aplicabilitate redusă în viitor	[30]
Perflorooctan sulfonat (PFOS)	Nanomembrană gravitațională	rată de 36-90 %	încă în studiu	[31]
Policlorinat dibenzodioxin	Bioremediere cu enzime catalitice a bacteriilor termofile	reducere POP	Consum de energie (costuri)	[24]
Policlorinat dibenzofuran	Bioremediere cu enzime catalitice a bacteriilor termofile	reducere POP	Consum de energie (costuri)	[24]

Degradarea compușilor clorurați și pesticidelor se poate face pe cale chimică cu o rată de 95 % cu recuperare de produși secundari cum ar fi sulfați, fosfați, bromate etc. [33]. La ora actuală producerea de hexaclorociclohexan este oprită, însă există depozite de izomeri inactivi care prezintă risc pentru sănătate și mediu.

La noi în țară există două depozite de izomeri inactivi de HCH: unul la Râmnicul Vâlcea (SC OLTCHIM SA) și unul la Borzești (SC CHIMCOPLEX SA) [32]. Metodele inovative de eliminarea și reciclarea hexaclorociclohexanilor au fost aplicate în cadrul proiectului Basque prin care s-au eliminat 3200 t de linden și s-au reciclat 1074 t de TCB.

Procesul constă în declorinare catalitică a HCH cu formare de clorură de sodium și TCB, ce ulterior sunt valorificate [23].

Dintre metodele și tehnologiile prezentate în tabelul 1, sunt multe care au aplicabilitate asupra mai multor poluanți și cu rată diferită de remediere. Multe dintre noile tehnologii se arată promițătoare pentru

un viitor sustenabil în care rata de recuperare sau reciclare tinde spre 100 % și produși secundari rezultați sunt revalorificați cu scopul de a atinge „zero deșeu”.

3. Fluxul Poluanților Organici Persistenti

Fluxul poluanților organici în mediu, așa cum se observă în figura 1, începe cu emiterile lor pe cale intenționată sau neintenționată din activitățile umane.

Ajunși în mediul ambiant, aceștia aderă la substraturile solide (particule de praf, suprafețe) și formează depozite superficiale.

De asemenea din atmosferă sunt asimilați de organismele vii și bioacumulați la nivelul țesuturilor. O dată cu apele meteorice, depozitele superficiale ajung să fie scurse la nivelul solului și pe urmă în apele curgătoare, sau în sistemele de canalizare.

Fluxul Poluanților Organici Persistenti

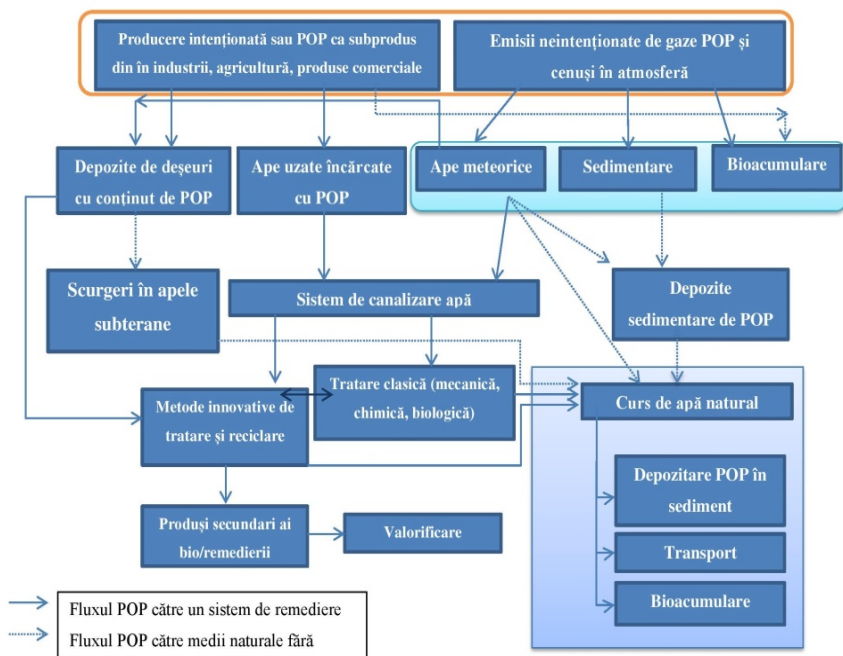


Fig.2 Schema Fluxului Poluanților Organici Persistenti

Produceri intenționate ale POP pe teritoriul Europei nu mai există datorită interzicerii producerii lor prin adoptarea Convenției de la Stokholm, însă există depozite istorice ale acestor poluanți care prezintă risc pentru mediu și om. Aceștia ajung în apele subterane sau în atmosferă o dată cu fenomenele meteorologice, ducând astfel la otrăvirea mediilor de viață.

Totuși, după cum se observă în exemplele din tabelul 1, există perspective de remediere a acestor depozite. Prezența POP ca și sub produs aduce posibilitatea ca aceștia să ajună în mediile naturale, deși în marea majoritatea sunt preluați de către sistemele de canalizare și curățați. Remedierea în stațiile clasice de tratarea ale apei nu este totală, iar în final aceștia ajung în apele naturale, locale sau transportați la mari distanțe, acumulându-se în organismele vii și în sedimente.

Noile abordări privind remedierea poluanților din mediu țin cont nu numai de reducerea cantității acestora, ci și de reciclarea acestora cu recuperarea substanțelor sau energiei pentru a putea fii valorificate într-un sistem sustenabil.

4. Concluzii

■ Poluanții organici persistenți prezintă la ora actuală un mare declin datorită implementării și susținerii Convenției de la Stokholm la nivelul statelor EU prin directivele și legile existente. Un mai bun control de management a POP la nivelul statelor Europei este necesar deoarece monitorizarea acestora se află la un nivel deficitar, existând țări care nu realizează monitorizarea acestor substanțe datorită faptului că determinările analitice sunt costisitoare, iar multe state consideră că sunt curate din punct de vedere al poluanților organici persistenți.

■ Pentru remedierea siturilor poluate cu POP există tehnologii și metode inovatoare, unele doar în stadiul de laborator, cu posibilitatea de a fi perfecționate pentru a atinge țintele de sustenabilitate și eficiență. Din fluxul POP realizat, putem spune că punctul slab îl constituie emiterea neintenționată în mediu a poluanților și apariția în mediu a POP ca și subprodus, iar soluția ar fii reducerea producerii de POP ca și subprodus și reținerea poluantului la sursă.

■ La nivelul stațiilor clasice de tratarea ale apei, remedierea nu este totală, iar în final poluanții ajung în mediu afectând ecosistemele, de aceea implementarea unor tehnologii și metode inovative este necesară. Noile metodele de tratare și remedierea mediului trebuie să includă și tehnologii de recuperare și reciclarea poluanților pentru a

reduce consumul de resurse naturale și a putea implementa o economie sustenabilă pentru viitor. Multe dintre noile tehnologii se arată promițătoare pentru un viitor sustenabil în care se rata de recuperare sau reciclare tinde spre 100 % și produși secundari rezultați sunt revalorificați cu scopul de a atinge „zero deșeu”

BIBLIOGRAFIE

- [1] * * * UN Treaty, *Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants*, J.Chem. Inf. Model., vol. 53, no. May 1994, pag. 1689–1699, 2013.
- [2] Pariatamby, A., and Kee, Y.L., *Persistent Organic Pollutants Management and Remediation*, Procedia Environ. Sci., vol. 31, pag. 842–848, 2016.
- [3] Hurwich, E.M., and Chary, L.K., *Persistent Organic Pollutants (POPs) in Alaska: What does science tell us?*, Circumpolar Conserv. Union, no. October, 2000.
- [4] Kallenborn, R., Hung, H., and Harner, T., *Implications and Consequences of Anthropogenic Pollution in Polar Environments*, pag. 5–19, 2016.
- [5] * * * UN Economic and Social Council, “The 1998 Protocol on Persistent Organic Pollutants, Including the Amendments Adopted by the Parties on 18 December 2009,” vol. ECE/EB.AIR, pag. 35, 2010.
- [6] * * * CE, “Regulamentul (CE) Nr. 850/2004 al Parlamentului European și al Consiliului din 29 aprilie 2004 privind poluanții organici persistenti și de modificare a Directivei 79/117/CEE,” vol. 40, no. 1083, pag. 1–89, 2004.
- [7] * * * Parlamentul României, *Legea nr. 261/2004 pentru ratificarea Convenției privind poluanții organici persistenti*, adoptată la Stockholm la 22 mai 2001. 2004, MONITORUL OFICIAL nr. 638 din 15 iulie 2004.
- [8] * * * European Environment Agency, “Persistent organic pollutant,” Indic. Assess. | Data maps Persistent, pag. 1–12, 2016.
- [9] Bănăduc, A., *Poluanți organici persistenti în bazinul hidrografic mureș - Proiectul SIDPOP*, Sibiu, 2014, <http://www.sidpop.ro/>, Data ultimei accesări: 13.03.2017.
- [10] D. of T. S. S. EPA, *Proven Technologies and Remedies Guidance Remediation of Organochlorine Pesticides in Soil*, Dep. toxic Subst. Control, pag. 110, 2010.
- [11] * * * European Parliament And The Council, *Directive 2008/1/EC concerning integrated pollution prevention and control (Codified version)*, Off. J. Eur. Union, vol. L 24/8, pag. 8–29, 2008.
- [12] Bost, R.C., and Barber, T., *Microorganism culture for remediation of chlorinated hydrocarbons and method of use*. Google Patents, pag. Abstract, 1998.
- [13] Kurakalva, R.M., *In Situ Remediation of Aldrin via Activated Persulfate Oxidation*, Online, Am. Soc. Civ. Eng., vol. Geo-Chicag, pag. Abstract, 2016.
- [14] Kamei, I., Takagi, K., and Kondo, R., *Bioconversion of dieldrin by wood-rotting fungi and metabolite detection*, Pest Manag. Sci., vol. 66, no. 8, pag. 888–891, 2010.

- [15] Lijing, R., Haijian, W., Hexi, S., Rong, J., Zhiliang, W., and Guo, H., *Method for removing chlordane and mirex in soil by utilizing ultrasonic wave/Fe*, CN 101941019 A, 2011.
- [16] Correa-Torres, S.N., Kopytko, M., and Avila, S., *Efficiency of modified chemical remediation techniques for soil contaminated by organochlorine pesticides*, IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng., vol. 138, no. 1, pag. 12020, 2016.
- [17] Chaussonnerie, S., Saaidi, P.L., Ugarte, E., Barbance, A., Fossey, A., Barbe, V., Gyapay, G., Brûls, T., Chevallier, M., Couturat, L., Fouteau, S., Muselet, D., Pateau, E., Cohen, G.N., Fonknechten, N., Weissenbach, J., and Le Paslier, D., *Microbial Degradation of a Recalcitrant Pesticide: Chlordecone*, Front. Microbiol., vol. 7, pag. 2025, Dec. 2016.
- [18] Chakraborty, J., and Das, S., *Molecular perspectives and recent advances in microbial remediation of persistent organic pollutants*, Environ. Sci. Pollut. Res., vol. 23, no. 17, pag. 16883–16903, 2016.
- [19] McGrath, T.J., Morrison, P.D., Ball, A.S., and Clarke, B.O., *Selective pressurized liquid extraction of replacement and legacy brominated flame retardants from soil*, J. Chromatogr. A, vol. 1458, pag. 118–125, Aug. 2016.
- [20] Le, T.T., Son, M.-H., Nam, I.H., Yoon, H., Kang, Y.-G., and Chang, Y.-S., *Transformation of hexabromocyclododecane in contaminated soil in association with microbial diversity*, J. Hazard. Mater., vol. 325, pag. 82–89, 2017.
- [21] Faurie, J.M., and Chavanon, D., *Method for improved oxidation decontamination*, Google Patents, 2015.
- [22] Wang, Q., Jiang, L., Liu, H., and Yao, J., *One kind of HCB contaminated soil bioremediation method*, CN 103521516 B, 2014.
- [23] Vignola, R., Cova, U., Della, P.G., and Sisto, R., *Process for the treatment of contaminated water based on the use of apolar zeolites having different characteristics*, Google Patents, 2005.
- [24] O'Driscoll, K., Sambrotto, R., DiFilipago, R., and Piccillo, P., *Bioremediation of persistent organic pollutants using thermophilic bacteria*, Google Patents, 2014.
- [25] Quinn, J. W., Clausen, C.A., Geiger, C.L., Coon, C., Filipek, L.B., Berger, C.M., and Milum, K.M., *Removal of PCB and other halogenated organic contaminants found in ex situ structures*, Google Patents, 2009.
- [26] Kumar, M., and Philip, L., *Remediation of Endosulfan Contaminated System by Microbes*, in *Microbe-Induced Degradation of Pesticides*, S. N. Singh, Ed. Cham: Springer International Publishing, pag. 59–81, 2017.
- [27] Zhang, Y., Zhu, L., Wang, J., Wang, J., Su, B., Zhang, C., Shao, Y., and Li, C., *Biodegradation of Endosulfan by Bacterial Strain Alcaligenes faecalis JBW4 in Argi-Udic Ferrosols and Hapli-Udic Isohumosols*, Water, Air, & Soil Pollut., vol. 227, no. 11, p. 425, 2016.
- [28] Pronoza, L., Dyer, M., Haller, H., Jonsson, A., and Lacayo Romero, M., *The use of an integrated planning guide to steer phytoremediation projects towards sustainability using the example of Amaranth to remediate toxaphene polluted soils in a tropical region*, Proc. Linnaeus Eco-Tech 2016, William Hög., 2016.
- [29] Dahmer, C.P., Rutter, A., and Zeeb, B.A., *The Use of Zero-Valent Iron (ZVI) Technology to Promote DDT and Dieldrin Degradation at Point Pelee National Park*, Remediat. J., vol. 27, no. 2, pag. 65–76, 2017.

[30] Guo, H., Wang, J., Han, Y., Feng, Y., Shih, K., and Tang, C.Y., *Removal of perfluorooctane sulfonate by a gravity-driven membrane: Filtration performance and regeneration behavior*, Sep. Purif. Technol., vol. 174, pag. 136–144, Mar. 2017.

[31] * * * IHOBE Scientific Agency, "Methods for Pesticides Waste," HCH Pestic. Forum, no. 5, pag. 174–215, 1998.

[32] * * * INDCDPEI - ECOIND, *Cercetarea și dezvoltarea de metode pentru îndepărtarea Poluanților Organici Persistenți (POPs)*, pag. 1–10, 2010.

Drd. Mihaela ORBAN
Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca
Centrul pentru Inițiere și Dezvoltare Organizațională
e-mail: orban_mihaela@yahoo.com

Drd. Carmen CRISTOREAN
Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca
Centrul pentru Inițiere și Dezvoltare Organizațională
e-mail: cristorean_carmen@yahoo.com

Drd.jur. Oana Adriana CRIȘAN
Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca
Centrul pentru Inițiere și Dezvoltare Organizațională
e-mail: crisoanaadriana@yahoo.com

Dr.Ing., ec. Elena-Simina LAKATOS
Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca
Centrul pentru Inițiere și Dezvoltare Organizațională
membru AGIR
e-mail: simina.lakatos@mis.utcluj.ro