



Școala doctorală de Științe Inginerești și Matematică

Domeniul de doctorat: Inginerie industrială

TEZĂ DE DOCTORAT

CONTRIBUȚII LA ELABORAREA UNUI MODEL
MULTIVARIAT SPAȚIO-TEMPORAL PRIVIND
RADIOACTIVITATEA, RĂDONUL-222 ȘI PARAMETRII
FIZICO-CHIMICI DIN APA POTABILĂ DIN JUDEȚELE
SIBIU ȘI ALBA

-REZUMAT-

Doctorand:
Chim. CECILIA IONELA ȘITOIANU (căs. TĂBAN)

Conducător de doctorat:
Prof. univ. dr. habil. SIMONA OANCEA

CUPRINS

	Pg. Teză	Pg. Rezumat
SUMAR	1	
<i>Lista de abrevieri</i>	7	4
<i>Lista de tabele</i>		
<i>Lista de figuri</i>		
1. Introducere	13	6
2. Studiu documentar privind expunerea populației la radiații ionizante și evaluarea conținutului radioactiv al apelor destinate consumului uman	17	
2.1 Radioactivitatea naturală și artificială	19	
2.2 Radonul și surse de generare	26	
2.2.1 Proprietăți fizico-chimice ale radonului	26	
2.2.2 Sursele de generare a radonului	28	
2.3 Mărimi și unități de măsură ale radioactivității	31	
2.4 Legile dezintegrării radioactive	32	
2.4.1 Emisia de radiații alfa	33	
2.4.2 Emisia de radiații beta	34	
2.4.3 Emisia de radiații gama	34	
2.5 Metabolismul și transferul radionuclizilor în biosferă	35	
2.5.1 Metabolizarea radionuclizilor	35	
2.5.2 Factorii de concentrare și de transfer	35	
2.5.3 Transferul radionuclizilor în ecosistemele acvatice și terestre	35	
2.6 Efectele radioactivității asupra sănătății umane	36	
2.6.1 Acțiunea radiațiilor asupra celulelor și țesuturilor	36	
2.6.2 Efectele radiațiilor asupra întregului organism	37	
2.7 Metode clasice și moderne de evaluare a conținutului radioactiv din apele destinate consumului uman	41	
2.8 Aspecte legislative privind substanțele radioactive din apa potabilă	43	
2.8.1 Aspecte privind prezența ^{222}Rn în apă din perspectiva OMS, Directiva Consiliului UE 2013/51/Euratom și recomandarea US EPA	43	
2.8.2 Cerințele stabilite protejarea sănătății oamenilor cu privire la substanțele radioactive din apa de consum	43	
Bibliografie	45	
3. Cercetări descriptive privind evaluarea calității apei potabile prin prisma investigării parametrilor fizico-chimici și radiologici	55	7
3.1 Aspecte privind prelevarea periodică a probelor de apă potabilă din diferite surse	55	
3.2 Situația la nivel național privind calitatea apei potabile distribuite în sistem centralizat în zonele mici și mari de aprovizionare	57	7
3.3 Cercetări asupra conținutului elementelor radioactive ^{137}Cs , ^{90}Sr și ^{226}Ra în apa potabilă din județele Sibiu și Alba	65	9
3.3.1 Materiale și metode	66	
3.3.2 Rezultate și discuții	69	9
3.4 Concluzii parțiale	73	
Bibliografie	76	
4. Cercetări experimentale asupra parametrilor fizico-chimici și indicatorilor de radioactivitate la apa potabilă din diferite surse din județul Sibiu. Elaborarea unui model multivariat privind calitatea apei potabile	78	10
4.1 Introducere	78	
4.2 Materiale și echipamente utilizate	79	
4.3 Metodologia utilizată	81	10
4.3.1 Măsurarea radioactivității alfa globală la apa nesalină-Metoda prin reziduu	84	
4.3.2 Măsurarea radioactivității beta globală la apa nesalină-Metoda prin sursa concentrată	86	
4.3.3 Măsurarea concentrației de radon -222 din apa potabilă	89	
4.3.4 Testări electrochimice și nefelometrice din apa potabilă	91	
4.3.5 Determinarea elementelor chimice în urme din apă prin spectrometrie de absorbție atomică cu cuptor de grafit	92	

4.3.6 Analiza spectrofotometrică a unor compuși chimici	92	
4.3.7 Analiza titrimetrică	94	
4.3.8 Analiza statistică și modelare matematică	94	
4.4 Rezultate și discuții	95	
4.4.1 Aspecte privind zona geografică luată în studiu, sursele de apă potabilă și punctele de colectare a probelor	95	
4.4.2 Evaluarea indicatorilor de radioactivitate ai probelor de apă din sursele din județul Sibiu	97	11
4.4.3 Analiza statistică și dezvoltarea unui model matematic privind indicatorii de radioactivitate ai probelor investigate de apă potabilă (GLM, GLMM, RDA)	101	13
4.4.4 Analiza de corelație a radioactivității probelor de apă potabilă cu caracteristicile lor fizico-chimice	106	16
4.5 Concluzii parțiale	112	
Bibliografie	114	
5. Cercetări experimentale asupra parametrilor fizico-chimici și indicatorilor de radioactivitate la apa potabilă din diferite surse din județul Alba. Elaborarea unui model multivariat privind calitatea apei potabile	121	20
5.1 Introducere	121	
5.2 Materiale și echipamente utilizate	122	
5.3 Metodologia utilizată	122	20
5.3.1 Determinarea conținutului de nitriți prin spectrofotometrie	122	
5.3.2 Determinarea durtității totale	123	
5.3.3 Analiza statistică și modelarea matematică	123	
5.4 Rezultate și discuții	124	20
5.4.1 Aspecte privind zona geografică luată în studiu, sursele de apă potabilă și punctele de colectare a probelor	124	
5.4.2 Rezultate privind indicatorii de radioactivitate ai probelor de apă potabilă din diferite surse din județul Alba	125	21
5.4.3 Analiza statistică și dezvoltarea unui model matematic (GLM, GLMM, RDA) privind indicatorii de radioactivitate ai probelor investigate de apă potabilă	126	22
5.4.4 Analiza de corelație a radioactivității probelor de apă potabilă cu parametrii fizico-chimici investigați	128	23
5.5 Concluzii parțiale	131	
Bibliografie	133	
6. Studiu comparativ privind radioactivitatea alfa/beta globală și doza efectivă de referință la apa potabilă din județele Sibiu și Alba	136	26
6.1 Evaluarea dozei efective e referință atribuite radioactivității alfa și beta globale determinate pentru probele de apă potabilă din județele Sibiu și Alba , pentru perioada 2000-2016	136	26
6.2 Studiu comparativ al valorilor medii ale radioactivității alfa și beta globală a probelor de apă potabilă prelevate din județele Sibiu și Alba	143	28
6.3 Concluzii parțiale	147	
Bibliografie	149	
7. Concluzii finale, Contribuții proprii și Direcții viitoare de cercetare	151	
7.1 Concluzii finale	151	31
7.2 Concluzii originale	155	33
7.3 Recomandării și direcții viitoare de cercetare	156	33
7.4 Lista publicațiilor rezultate în urma cercetării doctorale, publicate sau acceptate spre publicare	157	34

Lista de abrevieri

AMD - Activitatea minimă detectabilă
ADN - Acidul dezoxiribonucleic
Al - Aluminiu
Bq - Bequerel
Cd - Cadmiu
CMA - Concentrația maxim admisă
CNCAN - Comisia Națională pentru Controlul Activităților Nucleare
CNMRMC – Centrul Național de Monitorizare a Riscurilor din Mediul Comunitar
DEMA - Doza efectivă medie anuală
Def. - Doza efectivă anuală
DETR - Doza efectivă totală de referință
DSP - Direcția de Sănătate Publică
DSPJ - Direcția de Sănătate Publică Județene
EDTA - acidul etilendiaminotetraacetic
Fe – Fier
¹³⁷**Cs**-cesiu-137
⁹⁰**Sr**-stronțiu-90
²²⁶**Ra**-radiu-226
²²²**Rn**-radon-222
FC - Factorul de concentrare
FC – Factor de conversie
GeHP - Germaniu Hiper Pur
GRP - Potențialul geogenic de radon
GLMM - Model liniar mixt generalizat
GLM - Model liniar generalizat
Gy - Gray
HDPE - Polietilene de densitate mare
IAEA - Agenția Internațională pentru Energia Atomică
IARC - Agenția Internațională de Cercetare a Cancerului
ICRP - Comisia Internațională de Protecție Radiologică
IFIN HH - Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Fizică și Inginerie Nucleară
„Horia Hulubei”.
INSP - Institutul Național de Sănătate Publică
ISO - Organizația Internațională de Standardizare
J – Joule
LDPE - Polietilene de densitate mică
LIR - Laboratorul de Igiena a Radiațiilor
MDA - Activitate minimă detectabilă
Mn - Mangan
mCi – miliCurie
μCi - microCurie
MR - Material de referință
mSv - miliSievert
MS - Ministerul Sănătății
NORM - Material Radioactiv prezent în Natură
OMS - Organizația Mondială a Sănătății
Pb - Plumb
PCA - Analiza componentelor principale
pCi - picoCurie
PE - polietilenă

PET - Tereftalatul de polietilen
PLBP - Biopolimerul polilactic
PP - polipropilenă
RDA - Analiza redundanței
RENAR – Asociația de Acreditare din România
SI - Sistemul Internațional
Sv - Sievert
UE - Uniunea Europeană
UNSCEAR - Comitetul științific al Națiunilor Unite pentru efectele radiațiilor atomice (The United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation)
US EPA - Agenția Statelor Unite pentru Protecția Mediului
ZAP - Zone de aprovizionare cu apă potabilă

Rezumat Teza

1. Introducere

Un interes deosebit este acordat de către cercetătorii în domeniu, dar și de către personalul responsabil din unitățile acreditate privind gestionarea surselor de apă potabilă, unor radionuclizi și produselor lor de degradare, deoarece acești poluanți generați din surse naturale sau antropice pot contamina apa (Qin-Hong și colab., 2010). Dintre radionuclizi, radonul, Rn-222, reprezintă un gaz radioactiv provenit din dezintegrarea radiului, acesta din urmă fiind produsul de degradare al uraniului, U-238. Studiile de cercetare au raportat dovezi ale carcinogenității gazului radioactiv Rn-222 (Rafiquei și colab., 2012), acesta fiind în cea mai mare parte responsabil de expunerea internă la om, conform raportului *Comisiei Internaționale pentru Protecția împotriva Radiațiilor*. Sursele de apă potabilă din apele subterane pot conține radon, care este un gaz radioactiv toxic (WHO, 2017). O mare îngrijorare este prezența Rn-222 în apă, care a condus la o creștere a studiilor îndreptate spre evaluarea nivelului său în diferite surse de apă, în ultimele două decenii (Abdallah și colab., 2007). În apele de profunzime valorile acestui element radioactiv radon-222 sunt mai mari în comparație cu apele de suprafață și de aceea se impune o cercetare mai amănunțită (Byong Wook Cho și colab., 2007).

Radioactivitatea găsită în apele subterane a devenit o problemă serioasă pe tot globul, în ultimii ani (Gado și colab., 2018). Radionuclizii dizolvați în apă emit particule (alfa, beta și gama), care afectează treptat toate țesuturile vii (Alam și colab., 1999; Gruber și colab., 2009). Toate aceste substanțe radioactive au efecte devastatoare în timp, provocând diferite afecțiuni printre care cancerul.

Metalele grele apar și ele în mod natural în mediu. Unele sunt esențiale din punct de vedere biologic, adică joacă un rol important în metabolismul biochimic. Bioacumularea acestor metale poate însă perturba funcția organelor vitale precum ficatul, rinichii, inima, multe studii indicând carcinogenitatea provocată de unele metale grele (Taiwo și colab., 2018; Mohammadi și colab., 2019). Transportul metalelor grele în mediu poate fi natural (Chen și colab., 2018a,b; Eid și colab., 2018) și antropic (Zhang și colab., 2019), cum ar fi metalele grele eliberate din activitățile miniere, deșeurile industriale, evacuarea de la vehicule și activitățile agricole. Monitorizarea radioactivității și a parametrilor fizico-chimici în apa potabilă este esențială pentru a sigura o apă sigură și sănătoasă pentru consumul populației. Aceasta protejează sănătatea publică, asigură conformitatea cu reglementările și previne deteriorarea infrastructurii de alimentare cu apă. De asemenea, este foarte importantă implementarea unor sisteme eficiente de monitorizare și control pentru a garanta calitatea apei potabile.

În acest context, scopul prezentei teze de doctorat constă în evaluarea parametrilor radiologici importanți ai probelor de apă prelevate din surse de apă potabilă din două județe luate în studiu, Sibiu și Alba, în corelarea acestora cu parametri fizico-chimici și în elaborarea unui model matematic multivariat spațio-temporal. Acest scop va conduce la măsuri de eliminare a unor riscuri de contaminare sau expunere la izotopi radioactivi precum radonul și alte niveluri radioactive care pot fi prezente în diferite surse de apă potabilă și pot cauza probleme grave de sănătate, inclusiv cancer.

2.Cercetări descriptive privind evaluarea calității apei potabile prin prisma investigării parametrilor fizico-chimici și radiologici

S-a demonstrat, că anumiți contaminanți chimici pot provoca efecte adverse asupra sănătății umane, ca urmare a expunerii prin apa de băut. Probabilitatea ca o anumită substanță chimică să apară în concentrații semnificative într-un anumit cadru trebuie evaluată de la caz la caz (WHO, 2022).

Monitorizarea calității apei potabile distribuite în sisteme centralizate ale zonelor mari și mici de alimentare se realizează cu scopul îmbunătățirii calității și securității apei potabile în România prin detectarea riscurilor pentru sănătatea populației și protejarea sănătății umane de efectele nocive ale poluării apei destinate consumului uman, prin asigurarea calității apei, igienice și curate și cu scopul de a extinde în viitor accesul populației.

2.1 Situația la nivel național privind calitatea apei potabile distribuite în sistem centralizat în zonele mici și mari de aprovizionare

În figura 1, este prezentată situația privind numărul de zone mari de alimentare cu apă potabilă (adică zone cu peste 5000 de consumatori sau cu o alimentare cu apă potabilă mai mare de 1000 m³/zi) din Municipiul București și din 41 de județe din România, în perioada 2017-2021.

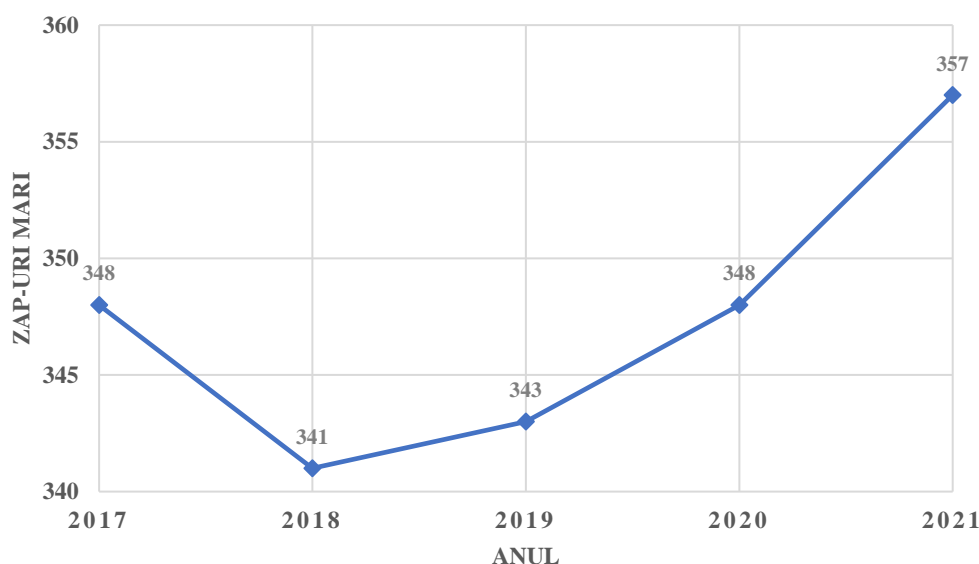


Figura 1. Situația privind numărul zonelor mari de aprovizionare (ZAP) cu apă potabilă din cele 41 județe și Municipiul București din România, în perioada 2017-2021.

Prin screening-ul calității apei de fântână și a apei arteziene sau izvoare de utilizare publică se urmăresc parametrii fizico-chimici din cele aproximativ 41 de județe și a municipiului București din România, având aprovizionarea din Zonele mari de apă potabilă.

În perioada 2017-2019 s-au înregistrat fișe de raportare a indicatorilor fizico-chimici din 39 județe din cele 41 ale României și municipiul București, iar în anii 2020 și 2021 s-au înregistrat fișe de raportare doar din 37 județe respectiv 38 județe, în care a fost analizată calitatea apei potabilă destinată consumului uman, situația statistică pe apa potabilă din fântâni publice și izvoare fiind prezentată în figura 2.

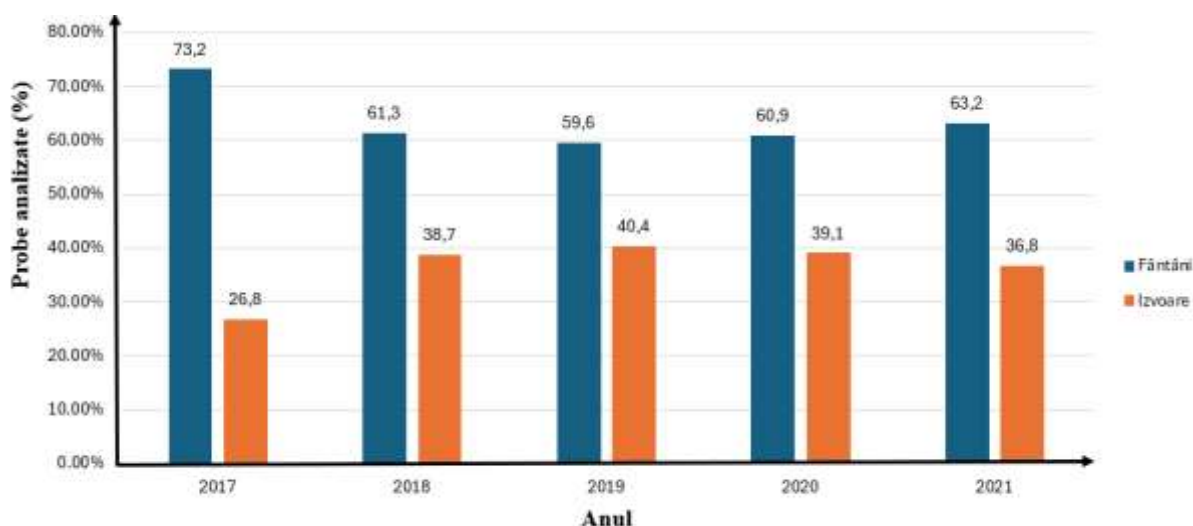


Figura 2. Situația statistică privind proveniența apei potabile din fântâni și izvoare destinată consumului uman pe perioada 2017-2021, în România

Analizele de depășire a valorilor maxime admise ale concentrației parametrilor fizico-chimici ai apei potabile din fântâni publice și izvoare, CMA, (concentrația maxim admisă) ale parametrilor de azotați, fier, amoniu, mangan, turbiditate la nivel național în perioada 2017-2021, indică diferite procente din numărul total de probe analize găsite neconforme (CNMRMC, 2017-2021), de asemenea sunt analize care sunt sub CMA la parametrii de azotați, amoniu pentru diferite județe din țară, pentru aceeași perioadă de timp (2017-2021).

Procentele rezultatelor nesatisfăcătoare în urma analizelor raportate de DSP pentru mai multe metale din zonele mici de alimentare cu apă potabilă pe județ din întreaga țară (CNMRMC, 2017-2021), au fost la parametrul mangan de 12,67% în anul 2017 la 15,15% în anul 2021, iar pentru fier un procent de 8,81% în anul 2017 la 11,44% în anul 2021.

În tabelul 1, se prezintă valorile medii ale concentrațiilor de activitate alfa, beta globală și ^{222}Rn în perioada 2017-2021, la nivel național (CNMRMC, 2017-2021).

Tabelul 1. Valorile medii ale radioactivității alfa și beta globală, precum și conținutul de ^{222}Rn pentru probele de apă, din Zone de aprovizionare mici și mari din 36 județene și mun. București, 2017-2021.

Nr. crt.	An	Activitatea alfa globală (Bq/L)	Activitatea beta globală (Bq/L)	^{222}Rn (Bq/L)
1.	2017	0,0250	0,1080	5,640
2.	2018	0,0216	0,1143	1,621
3.	2019	0,0250	0,1100	1,650
4.	2020	0,0300	0,1000	4,500
5.	2021	0,0300	0,1080	5,000
Valoarea de referință (Legea 301/2015)		0,1	1	100

Protocolul cel mai acceptat și folosit ca prim pas în caracterizarea radiologică a apelor potabile constă în determinarea activității alfa și beta globală (Todorovic și colab., 2012; Jobbagy și colab., 2012) în conformitate cu standardele ISO 9696:2018 și, respectiv, ISO 9697:2019 pentru apa non-salină. În cazul în care concentrația de activitate alfa globală este $< 0,1$ Bq/L, și respectiv activitatea beta globală < 1 Bq/L, doza efectivă totală anuală datorată ingestiei de apă potabilă se estimează ca fiind inferioară valorii de referință de 0,1 mSv/an (Legea 301/2015).

2.2 Cercetări asupra conținutului elementelor radioactive ^{137}Cs , ^{90}Sr și ^{226}Ra în apa potabilă din județele Sibiu și Alba

Apa potabilă conține radionuclizi naturali precum uraniu-radiu (^{238}U - ^{226}Ra) și thoriu (^{232}Th) din seria de dezintegrare, cu produșii lor de degradare și potasiu (^{40}K), precum și radionuclizi artificiali (^{137}Cs , ^{134}Cs , ^{90}Sr , etc.) care provin din testările armelor nucleare atmosferice și din accidente de la reactoare nucleare. În urma precipitațiilor radioactive după accidentul reactorului nuclear de la Cernobîl din 1986, radionuclidul ^{137}Cs ($t_{1/2}=30,07$ ani) a fost larg dispersat în mediul turcesc (Turhan și colab., 2012). Acești radionuclizi ar putea prezenta un risc pentru sănătatea umană (OMS, 2011). Dozele mici cauzate de ingestia acestor radionuclizi din apa potabilă pot crește riscul radiologic de efecte pe termen mai lung.

Prin urmare, determinarea nivelurilor de concentrație a radionuclizilor naturali și artificiali din apa potabilă, este un factor important pentru studiile de sănătate publică, care permit evaluarea expunerii populației la radiații prin consumul de apă.

Obiectivul principal al acestui studiu a fost de evaluare a nivelurilor de ^{137}Cs , ^{90}Sr și ^{226}Ra , în probele de apă potabilă colectate din zona județului Sibiu și respectiv a județului Alba, care prezintă importanță în monitorizarea pericolelor radiologice cauzate de consumul acestor ape și ale posibilelor modificări ale radioactivității mediului în urma unor acțiuni specifice, nucleare, industriale sau altor activități umane cu impact negativ asupra mediului.

2.2.1 Rezultate și discuții

Datele experimentale privind nivelurile radionuclizilor ^{137}Cs , ^{90}Sr și ^{226}Ra din apa potabilă care au fost prelucrate și interpretate în acest studiu, au fost extrase din rapoartele de laborator bazate pe determinările analitice proprii, pe un interval de 6 ani (2000 – 2005), probele de apă fiind colectate din diverse puncte regionale ale celor 2 județe Sibiu și Alba.

Din studiul nivelului radionuclizilor emițători beta ^{137}Cs și ^{90}Sr realizat pe 4 ani (2000-2003) detectați în probele de apă potabilă din județul Sibiu, se observă că valoarea minimă și respectiv maximă a concentrației ^{137}Cs a fost de 0,0010 Bq/L (în principal la punctele regionale Tălmăciu, Cristian, Cisnădie) și respectiv de 0,0040 Bq/L (în principal la punctele regionale Mediaș, Dumbrăveni). În cazul concentrației de ^{90}Sr , cele mai mari valori (0,0040 Bq/L) s-au obținut în principal la probele din Mediaș, iar cele mai mici valori (0,0010 Bq/L) în principal la probele de apă potabilă din Cristian, Tălmăciu, Dumbrăveni și Cisnădie. Pentru radionuclidul emițător alfa ^{226}Ra evaluat în probele de apă potabilă din județul Sibiu pe 6 ani (2000-2005), se observă că valoarea minimă și respectiv maximă a fost de 0,0017 Bq/L în anul 2000 în proba de apă potabilă Mediaș și respectiv de 0,0740 Bq/L în anul 2005 în proba de apă Miercurea Sibiului.

Din studiul nivelului radionuclizilor emițători beta ^{137}Cs și ^{90}Sr realizat pe 4 ani (2000-2003) detectați în probele de apă potabilă din județul Alba, se observă că valoarea minimă și respectiv maximă a concentrației ^{137}Cs a fost de 0,0010 Bq/L (în principal la punctele regionale Alba, Arieșeni și Zlatna) și respectiv de 0,0120 Bq/L și 0,0050 Bq/L în punctele regionale Alba și Sebeș. În cazul concentrației de ^{90}Sr , cele mai mari valori, respectiv de 0,0080 Bq/L s-au obținut în principal la proba de apă potabilă din Câmpeni (2001), iar cele mai mici valori, respectiv de 0,0010 Bq/L în principal la probele de apă potabilă Alba, Arieșeni și Zlatna. Pentru radionuclidul emițător alfa ^{226}Ra determinat în probele de apă potabilă din județul Alba pe 6 ani (2000-2005), se observă că valoarea minimă și respectiv maximă a fost de 0,0010 Bq/L în anul 2001 în proba de apă potabilă Zlatna și respectiv de 0,0070 Bq/L în anul 2003 tot în proba de apă potabilă Zlatna.

Pentru județul Sibiu, valorile concentrațiilor de radionuclizi sunt mult mai mici decât cele din județul Alba la concentrațiile de ^{137}Cs și ^{90}Sr , dar se evidențiază valori relativ crescute la concentrația de ^{226}Ra de 0,0440 Bq/L în anul 2004 în proba de apă potabilă Apoldu de Sus și de 0,0740 Bq/L în proba de apă potabilă Miercurea Sibiului în 2005.

3. Cercetări experimentale asupra parametrilor fizico-chimici și indicatorilor de radioactivitate la apa potabilă din diferite surse din județul Sibiu. Elaborarea unui model multivariat privind calitatea apei potabile.

Calitatea apei potabile din România este cercetată prin programul național de monitorizare a factorilor de risc de mediu și ocupaționali. O monitorizare eficientă a apei potabile este extrem de necesară pentru a reduce impactul poluării apei asupra sănătății umane, în special pentru prevenirea cancerului, bolilor infecțioase și gastro-intestinale (Lin, Yang și Xu, 2022). În timp ce bolile infecțioase cauzate de consumul apei necorespunzătoare sunt bine documentate, 34% putând fi atribuite apei potabile inadecvate (World Health Organization, 2016), impactul radioactivității apei și al contaminării chimice asupra sănătății rămâne un motiv de îngrijorare.

Instrumente precum tehnicile statistice multivariate, indicele de identificare a calității apei, factorizarea matricei pozitive sau Instrumentul de evaluare a apei din sol au fost aplicate pentru a examina variația spațio-temporală a calității apei, pentru a determina sursele majore de poluare din râuri și pentru a optimiza practicile de gestionare a factorilor de risc pentru mediu (Shrestha și Kazama, 2007; Wang și colab., 2015; Geng și colab., 2019). Cu toate acestea, modelele pe mai multe niveluri sunt sugerate a fi abordarea statistică implicită în cercetarea ecologică, deoarece acestea abordează mai bine analizele seturilor de date atunci când ipotezele statistice tradiționale nu sunt îndeplinite (Schreiber și colab., 2022).

Obiectivele principale ale acestei cercetări au constat în evaluarea radioactivității alfa și beta globală, a conținutului de radon-222, a parametrilor fizico-chimici, cu dezvoltarea unui model matematic multivariat care să ofere un model dinamic al calității apei potabile pentru o zonă definită geografic: județul Sibiu, privind indicatorii fizico-chimici și radiologici, care poate fi util pentru stabilirea dinamicii pe termen scurt și monitorizarea continuă pentru managementul operațional și de audit.

3.1 Materiale și metode

Analizele au fost efectuate pe un număr de 65 de probe de apă potabilă din județul SIBIU

- **Metoda radioactivității alfa și beta globală:** conform standardului SR ISO 9696/2018 respectiv SR ISO 9697/2019;
- **Metoda concentrației de radon-222:** prin emanometrie conform standardului SR EN ISO 13164-3:2020
- **Metodele parametrilor fizico-chimici:** conform standardelor fiecărui parametru în parte.
- **Analiza statistică dezvoltarea unui model matematic (GLM, GLMM, RDA)-** modelului liniar generalizat, modele mixte liniare generalizate cu distribuție gama și analiza multivariată liniară de redundanță.

3.2 Rezultate și discuții

Pentru studiul și cercetările propuse în acest capitol, au fost evaluate probe de apă potabilă, care au fost colectate anual din 13 locații ilustrate în figura 3, în perioada ianuarie-noiembrie, intervalul 2017-2021. Diversitatea surselor de apă din zonele de alimentare și periodicitatea prestabilită a prelevării probelor au fost considerate criterii eligibile pentru prezentul studiu. În acest sens, au fost selectate următoarele surse de apă potabilă, după cum se observă în figura 3.

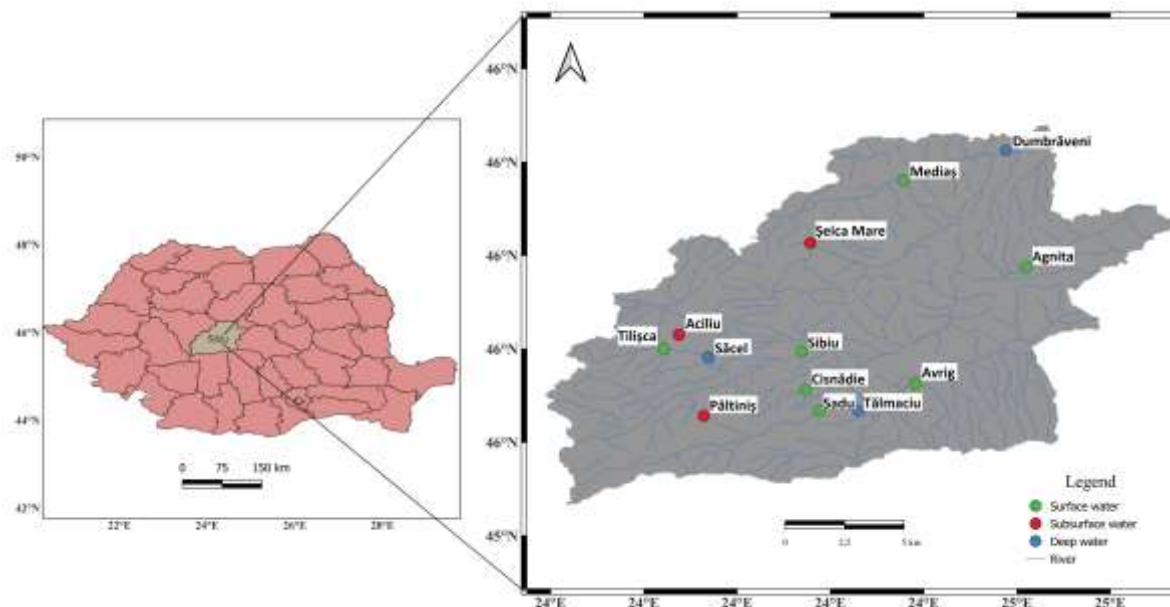


Figura 3. Amplasarea punctelor de colectare a probelor și a surselor de apă

3.2.1 Evaluarea indicatorilor de radioactivitate ai probelor de apă potabilă din sursele din județul Sibiu.

Rezultatele studiului de evaluare a radioactivității alfa și beta globală în cele 13 probe de apă potabilă colectate în lunile ianuarie-noiembrie pe o perioadă de 5 ani, 2017-2021, din diferite puncte regionale ale județului Sibiu, România.

Activitatea alfa globală în apa potabilă pe perioada a 5 ani (65 de determinări) a variat între 0,0011 și 0,0842 Bq/L, cu o valoare medie de 0,0101 Bq/L. Cea mai mare activitate alfa globală a fost înregistrată în apa potabilă colectată din Tilișca (apă de suprafață) și cea mai scăzută valoare a activității alfa globală în apa potabilă din Sibiu (apă de suprafață) în luna septembrie 2018.

Activitatea beta globală în apa potabilă pe perioada a 5 ani (65 de determinări) a variat între 0,0296 Bq/L și 0,3980 Bq/L, cu o valoare medie de 0,0986 Bq/L, cea mai mare activitate beta globală s-a înregistrat în apa potabilă Tilișca în luna septembrie 2017 și cea mai mică valoare s-a înregistrat în apa potabilă Păltiniș (apa din izvoarele captate) în luna iunie 2018. Cea mai mare activitate totală alfa și beta globală a fost înregistrată în apa potabilă Tilișca în perioada lunii septembrie 2017, aceasta poate fi rezultatul compoziției geologice, dar și anumitor precipitații, prin scurgerea apelor de ploaie în râuri și lacuri.

Rezultatele privind radioactivitatea alfa și respectiv beta globală din acest studiu prezentate în mod comparativ ce cele ale altor studii publicate, sunt descrise în tabelul 2.

Tabelul 2. Compararea rezultatelor privind activitatea alfa și respectiv beta globală din acest studiu cu cele publicate în alte studii.

Nr. crt.	Proba de apă	Regiune/Țară	Activitatea alfa globală (media) (Bq/L)	Activitatea beta globală (media) (Bq/L)	Referințe bibliografice
1.	Apă de suprafață și profunzime	Sibiu/România	0,0011-0,0842 (0,0101)	0,0296-0,3980 (0,0986)	Prezentul studiu
2.	Apă de suprafață	Adana/Turkey	0,0003-0,0229 (0,0096)	0,0189-0,2907 (0,086)	Degerlier și colab., 2010
3.	Apă de suprafață	Tarkwa Goldmine /Ghana	0,008-0,017 (0,012)	0,063-0,374 (0,137)	Faanu și colab., 2010
4.	Apă de suprafață	Fluviu Ebro /Spania	(0,095 ± 0,004)	(0,213 ± 0,012)	Pujol și Sanchez, 2000
5.	Apă de suprafață	Râul Fitina /Turkey	0,0124-0,0662 (0,0326)	0,0279-0,1333 (0,0699)	Kucukomeroglu și colab., 2008
6.	Apă subterană	Kumasi/Ghana	0,0157-0,1427 (0,0407)	0,0893-0,4	Darko și colab., 2014
7.	Apă subterană	Adentan/Ghana	0,0049-0,086 (0,034)	0,026-1,867 (0,501)	Eric și colab., 2013

Pentru studiul (Eric și colab., 2013) valoarea maximă la activitatea beta globală a fost de 1,867 Bq/L ceea ce înseamnă că este depășită limita maximă recomandată de OMS de 1 Bq/L. În general, majoritatea probelor au avut valorile medii ale activității alfa și beta globale mai mici decât cele stabilite în ghidurile OMS.

Activitățile alfa și beta globală, servesc în general ca mijloace de screening a calității probelor de apă din punct de vedere radiologic. OMS a recomandat linii directe cu privire la activitatea alfa și beta globală în apa potabilă cu valori admise de 0,5 Bq/L și respectiv 1,0 Bq/L.

Compararea rezultatelor ^{222}Rn acestui studiu cu cele raportate de alte țări este prezentată în tabelul 3.

Tabelul 3. Compararea concentrației de ^{222}Rn din acest studiu cu cea raportată în studii publicate din alte țări.

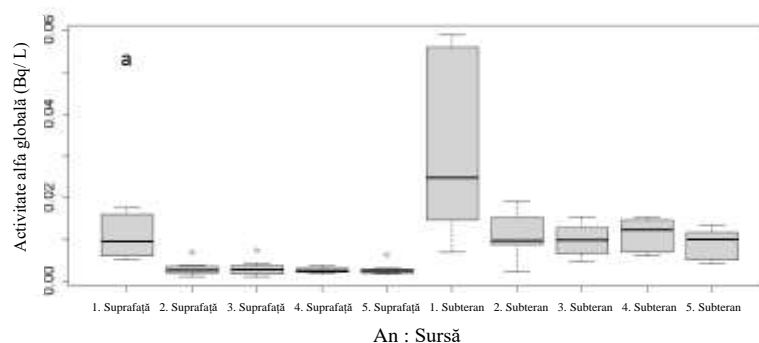
Nr. crt.	Regiune/Țară	Concentrația ^{222}Rn (Bq/L)		Referințe bibliografice
		Valoare min.-max.	Valoare medie	
1.	Sibiu, România	0,034 – 43,302	4,111	Prezentul studiu
2.	Punjab, India	1,4 - 5,3	3,5	Jakhu și colab., 2020
2.	Kericho County, Kenya	4,6 – 22,5	12,4	Rotich și colab., 2020
3.	Kurdistan, Iraq	1,1 – 10,3	6,8	Ezzulddin și Mansour, 2020
4.	Jerba Island, Tunisia	0 - 2860	867,0	Telahigue și colab., 2018
5.	Rajasthan, India	12,5 – 862,0	113,0	Duggal și colab., 2020
6.	Covilhas County, Portugal	2,0 - 1690	352,8	Inacio și colab., 2017
7.	Zarand City, Iran	5,2 – 14,4	9,7	Fard și colab., 2020
8.	Southwest, Nigeria	1,6 – 271,0	35,9	Ajibove și colab., 2018
9.	Jazan, Saudi Arabia	1,6 – 3,82	2,0	El-Araby și colab., 2019
10.	Spain, La Garrotxa region	0,8 – 26,0	11,4	Moreno și colab., 2014

Valoarea medie a concentrației de ^{222}Rn a celor 13 probe de apă potabilă pe perioada a celor 2 ani (26 de determinări) a fost de 4,111 Bq/L, iar cea mai scăzută concentrație de ^{222}Rn (0,0344 Bq/L) a fost înregistrată în apa potabilă de suprafață colectată din orașul Avrig, în timp ce cea mai mare (37,4770 Bq/L în luna noiembrie 2020, iar 43,3025 Bq/L în luna aprilie 2021), a fost înregistrată în probele de apă potabilă din Păltiniș, care este o stațiune montană situată la o altitudine de 1440 m, la 32 km nord de orașul Sibiu. Valorile înregistrate în apa potabilă de profunzime din Păltiniș atât din anul 2020 luna noiembrie cât și din anul 2021 luna aprilie, au depășit valoarea de referință recomandată de US-EPA de 11,1 Bq/L, dar nu au depășit limita recomandată de OMS de 100 Bq/L, dar este o valoare medie mai mică față de alte studii precum Jerba Island/Tunisia (Telahigue și colab., 2018), Covilhas County/Portugalia (Inacio și colab., 2017), Rajasthan/India (Duggal și colab., 2020) care au depășit nivelul recomandat de US-EPA de 11,1 Bq/L, dar și limita recomandată de OMS de 100 Bq/L.

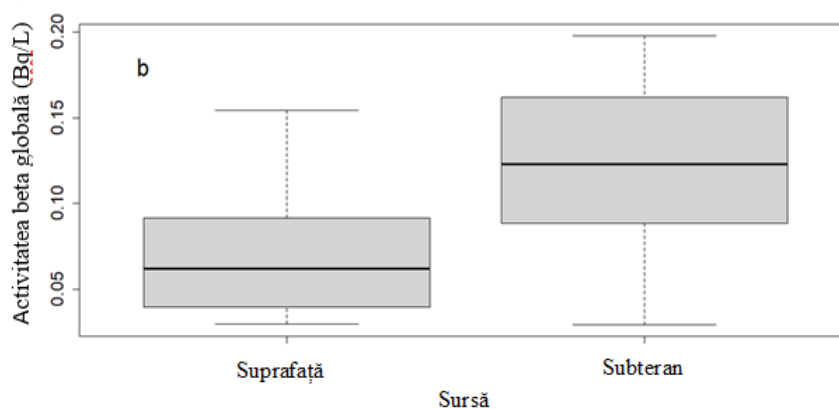
3.2.2 Analiza statistică și dezvoltarea unui model matematic privind indicatorii de radioactivitate ai probelor investigate de apă potabilă (GLM, GLMM, RDA)

Principalii indicatori studiați de radioactivitate a probelor de apă au fost: activitatea alfa globală, activitatea beta globală și conținutul de radon-222.

În figurile (4 a și 4 b) se prezintă rezultatele radioactivității alfa și beta în funcție de sursele de apă, perioada 2017-2021.



(a)



(b)

Figura 4. Diagramele box-and-whisker ale radioactivității alfa globale (a) și ale radioactivității beta globale (b) în funcție de sursele de apă, în intervalul 2017-2021

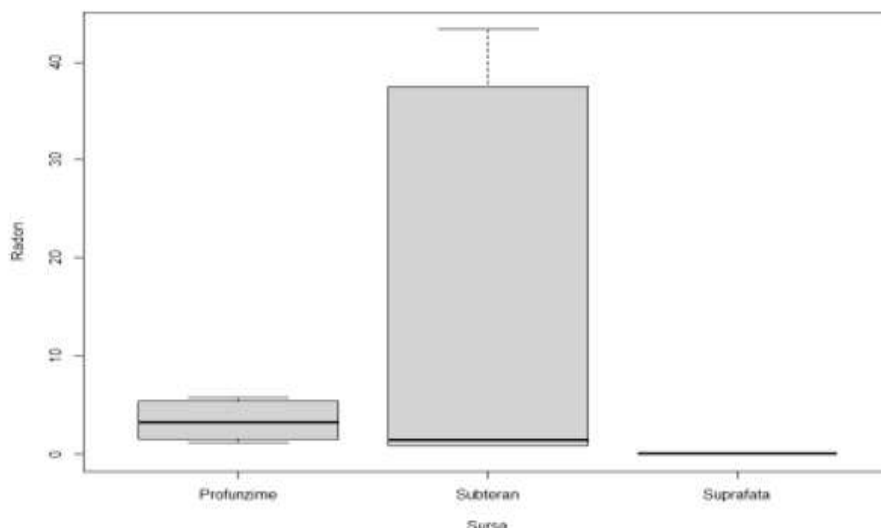


Figura 5. Diagrama box-and-whisker a concentrației de radon-222 în funcție de sursele de apă din județul Sibiu, în intervalul 2020-2021

Cel mai bun model pentru aceste date experimentale a fost GLMM cu distribuție a erorilor gamma. Variația concentrației de radon-222 între localități a fost de 1,54, iar valoarea medie pentru localitățile cu apă suprafață a fost de 1,89. În localitățile cu apă subterană, concentrația medie de radon-222 a fost cu 96% mai mică, iar diferența a fost foarte semnificativă ($t = -8,83$, $df = 22$, $p < 0,001$). Cele trei tipuri de surse de apă au fost cei mai buni predictorii ai parametrilor radiației (pseudo-F = 10,8, $p = 0,001$), explicând 48,4% (43,9% ajustat) din variația variabilelor de răspuns.

Prima axă constrânsă a fost singura semnificativă (pseudo-F = 9,5, $p = 0,001$), reprezentând 93,7% din variația explicată. Această axă a fost definită în principal de diferența dintre sursele de apă de suprafață și subterane. De-a lungul acestei axe, toți parametrii de radioactivitate au crescut de la Suprafață la Profunzime și Subteran (Figura 6)

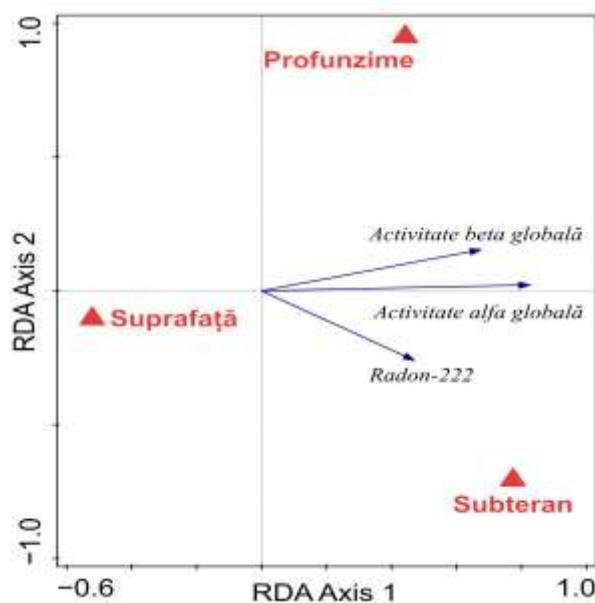


Figura 6. Graficul analizei de redundanță (RDA) de corelație a parametrilor radiologici cu tipul surselor de apă. Primele două axe constrânse sunt ilustrate, dar a doua axă nu este semnificativă

Activitățile alfa și beta globale au fost mai mari în probele de apă de Profunzime comparativ cu cele Suprafață (Figura 7 a), în timp ce toți cei trei parametri de radioactivitate (activitatea alfa și beta globală, radon-222) au fost semnificativ mai mari în probele Subteran comparativ cu cele Suprafață (Figura 7 b).

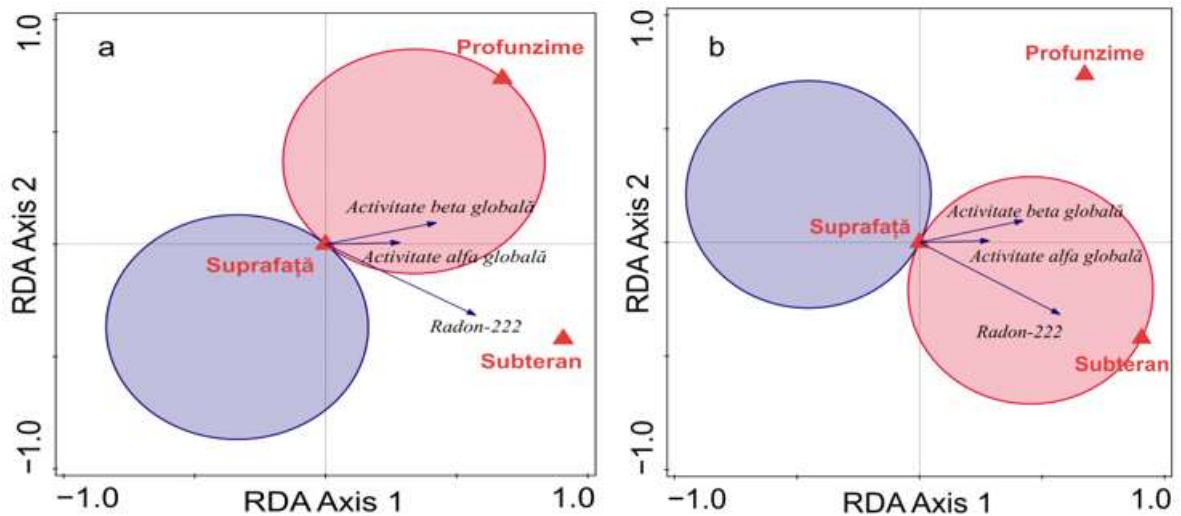


Figura 7. Graficele cu valoarea-t privind parametrii de radioactivitate pentru apele de suprafață în raport cu tipul sursei: apă profunzime (a) și apă subterană (b). Cercul roz delimitează spațiul de ordonare pentru răspunsul pozitiv semnificativ la variabila considerată și cercul albastru pentru răspunsul negativ.

Cu toate acestea, nivelul ridicat de variație explicat de acest model este dat în principal de valorile deosebit de ridicate ale radonului-222 de la Păltiniș, care are o sursă de apă subterană. Dacă se ia în considerare doar activitatea alfa și beta globală, împreună cu localitatea, modelul a fost semnificativ (pseudo-F = 2,1, $p = 0,012$), dar variația explicată a fost mai mică, de 32,7% (17,3% ajustat). Localitățile au fost împrăștiate în spațiul de ordonare (Figura 8).

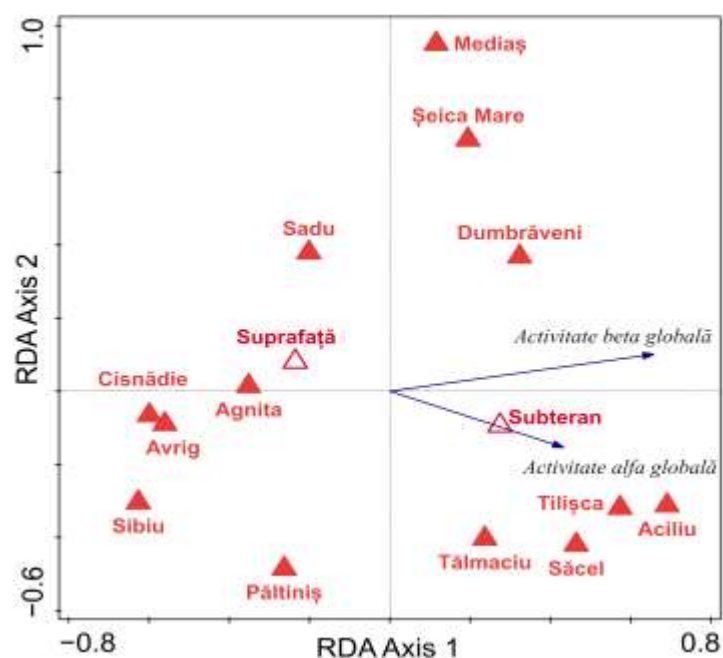


Figura 8. Graficul analizei de redundanță (RDA) de corelație a activității alfa și beta globală cu localitățile și sursele de apă de suprafață și subterane.

Prima axă de ordonare, care a fost singura semnificativă (pseudo-F = 2, p = 0,012), a fost dată de diferența dintre sursele de apă de suprafață și cele subterane, activitățile alfa și beta globale crescând în localitățile cu probe de apă subterană. Sibiul și alte orașe mai mari (Cisnădie, Avrig) folosesc apa de suprafață; prin urmare, nivelul radiațiilor este cel mai scăzut, în timp ce unele localități mai mici (Aciliu, Tilișca, Săcel) folosesc apă subterană, cu excepția Tilișcăi, iar nivelul lor de radiații este cel mai ridicat (Figura 8). Tilișca, care utilizează apă de suprafață, este aproape de Aciliu, iar geologia sitului poate explica radioactivitatea deosebită a acestei surse.

3.2.3 Analiza de corelație a radioactivității probelor de apă potabilă cu caracteristicile lor fizico-chimice

Dintre cele 65 de probe de apă potabilă investigate în prezentul studiu de doctorat, 16 probe au depășit valorile admise pentru indicatorii fizico-chimici fier, amoniac și clor liber rezidual (tabelul 4).

Tabelul 4. Depășirile concentrației maxim admise (CMA) a unor contaminanți chimici în funcție de sursele de apă și locațiile investigate în studiul de față.

Locația	Sursa de apă	Substanțe chimice			Anul colectării
		Amoniu	Clor rezidual	Fier	
Sadu	suprafață	x		x	2017, 2018, 2019
Tilișca				x	2018, 2021
Agnita				x	2020
Mediaș			x		2021
Sibiu				x	2018, 2019, 2021
Săcel	profunzime	x	x		2018
Șeica-Mare	subterană	x	x		2017, 2021
Aciliu		x			2021

În ceea ce privește compoziția chimică, sursele de apă potabilă din Avrig, Cisnădie, Dumbrăveni, Păltiniș și Tălmăciu îndeplinesc toate criteriile de calitate în intervalul studiat 2017-2021.

S-au constatat corelații semnificative între unii parametri fizico-chimici (tabelul 5).

Tabelul 5. Coeficienții de corelație dintre radioactivitate, parametri fizico-chimici.

Parametru	Activitate alfa globală	Activitate beta globală	Fe	Cl	Cd	Mn	pH	Amoniu
Activitate beta globală	0,709 (0,327)							
Nitrați	(0,344)							
Fe		-0,34						
Mn		(0,285)						
pH	-0,276							
Amoniu				0,303				
Al					0,269	0,237		
Oxidabilitate			0,238				-0,259	0,234
Conductivitate	0,497	0,527					-0,263	
Turbiditate		(0,257)	0,338			0,236		

Notă: sunt afișate numai rezultatele semnificative ($p < 0,05$), afișate cu caractere aldine sau marginal semnificative ($0,05 < p < 0,1$). Valorile date între paranteze sunt pentru datele din care s-au exclus valorile aberante.

Sursele de apă (suprafață și subterană) și luna de colectare a probelor au explicat 29,1% (14,4%) din variația parametrilor fizico-chimici (pseudo-F = 2, p = 0,004). Prima axă constrânsă a fost singura semnificativă (pseudo-F = 0,7; p = 0,002), reprezentând 42,5% din variația explicată. Această axă a fost definită în principal de diferența dintre sursele de apă de suprafață și subterane, dar și de unele variații lunare. De-a lungul acestei axe, turbiditatea și Fe au înregistrat cele mai mari valori în probele de apă de suprafață, în timp ce conductivitatea, nitrații, amoniacul și pH-ul au avut cele mai mari valori în probele de apă subterană (Figura 9), răspunsul la sursa de apă fiind semnificativ în Fe, turbiditate, conductivitate și nitrați (Figura 10). În cadrul lunii de prelevare, luna august a fost caracterizată de valori ridicate ale Fe și turbiditate, martie de pH ridicat și concentrații de Cl și amoniu, iar ianuarie de valori ridicate ale conductivității și nitraților, dar și Cd și oxidabilitate (Figura 9).

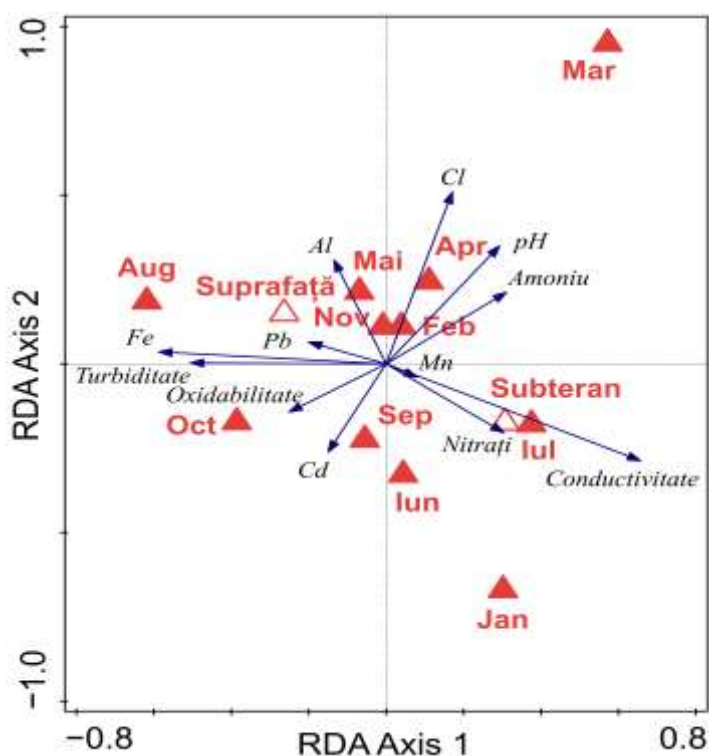


Figura 9. Graficul analizei de redundanță (RDA) de corelație a parametrilor fizico-chimici cu sursele de apă (de suprafață și subterane) și luna prelevării de probe
Luna este abreviată de primele trei litere. Primele două axe constrânsă sunt ilustrate, dar a doua axă nu este semnificativă

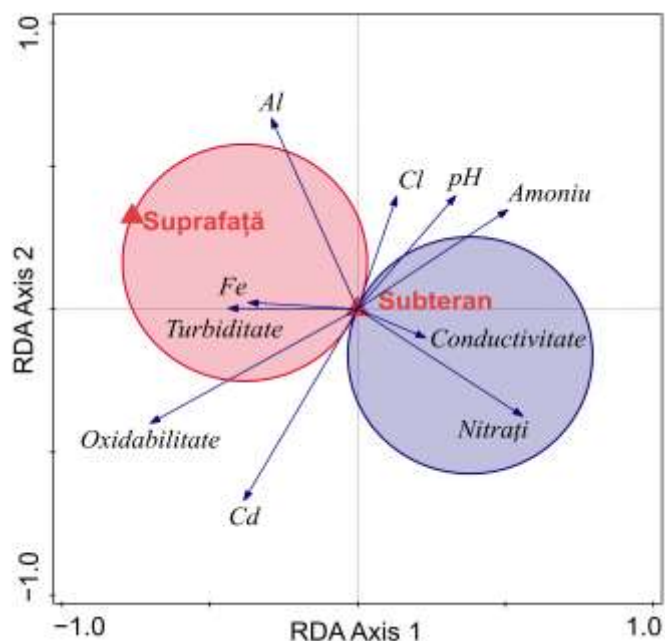


Figura 10. Graficul cu valoarea-t privind parametrii fizico-chimici în raport cu sursa de apă (de suprafață și subterană). Cercul roz delimitează spațiul de ordonare pentru răspunsul pozitiv semnificativ la variabila considerată și cercul albastru pentru răspunsul negativ.

Localitatea de proveniență a probelor de apă potabilă a explicat 37,6% (23,2%) din variația parametrilor fizico-chimici (pseudo-F = 2,6; p = 0,001), primele două axe constrânse fiind semnificative, reprezentând 39,6% (pseudo-F = 0,8, p = 0,001) și 27,1% (pseudo-F = 0,7, p = 0,002) din variația explicată (Figura 11). De-a lungul primei axe, conductivitatea și amoniacul au fost corelate negativ cu Fe și turbiditatea. De-a lungul celei de-a doua axe, toate variabilele de răspuns au fost corelate pozitiv.

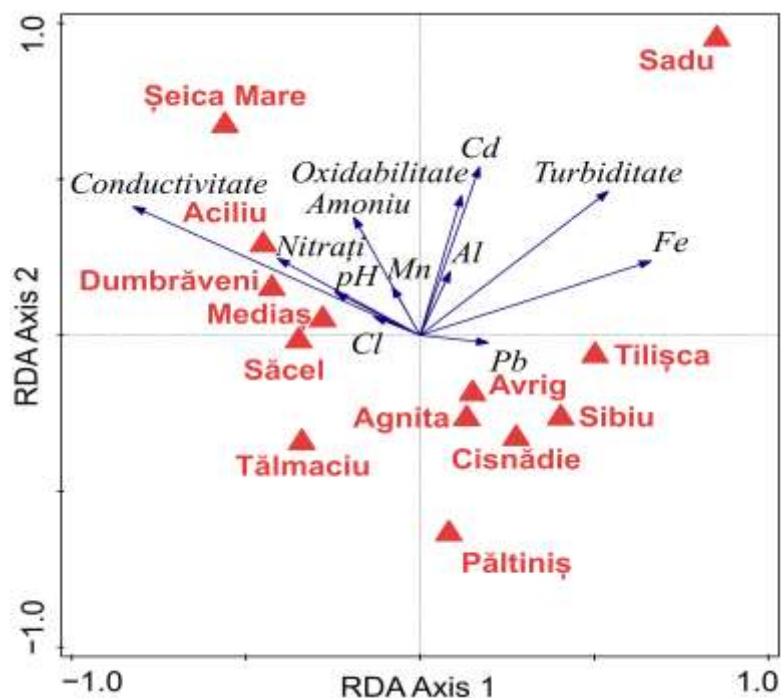


Figura 11. Graficul analizei de redundanță (RDA) de corelație a parametrilor fizico-chimici cu localitatea (județul Sibiu). Sunt ilustrate primele două axe constrânse, ambele fiind semnificative.

Analiza de co-inerție între radioactivitate și parametri fizico-chimici a arătat o corelație negativă între activitatea alfa globală și nitrați/oxidabilitate/conductivitate, și respectiv o corelație pozitivă cu turbiditatea și clorul rezidual. Activitatea beta globală a fost corelată pozitiv cu conductivitatea, Cd, Mn și negativ cu Fe (Figura 12).

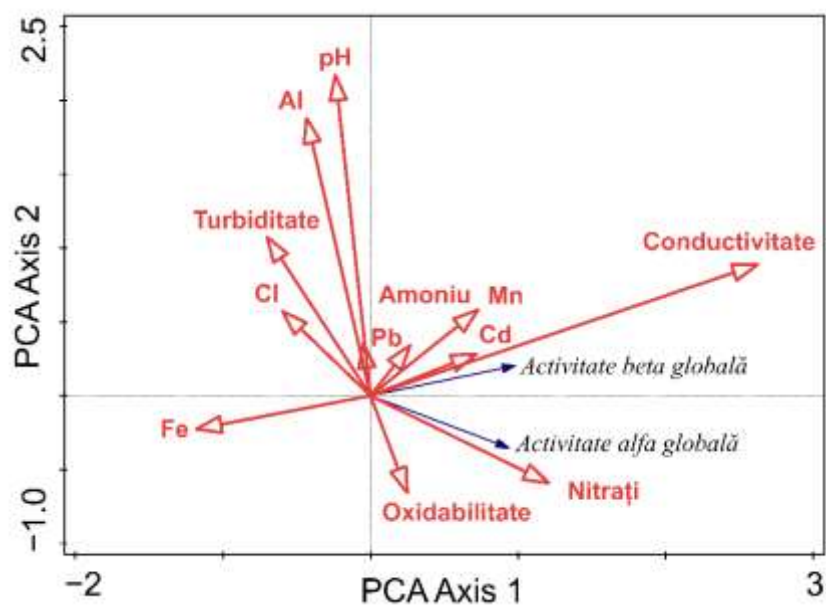


Figura 12. Graficul analizei de co-inerție între radioactivitate (alfa globală și beta globală) și parametri fizico-chimici

4. Cercetări experimentale asupra parametrilor fizico-chimici și indicatorilor de radioactivitate la apa potabilă din diferite surse din județul Alba. Elaborarea unui model multivariat privind calitatea apei potabile.

Având în vedere amenințarea accidentelor nucleare, realizarea unei analize complexe pentru a înțelege cum variază un parametru de radioactivitate spațial, poate fi benefică pentru identificarea și cartografierea riscurilor de mediu care pot afecta multiple surse de apă potabilă. De exemplu, analiza geostatistică a datelor privind calitatea apei folosind un software avansat este propusă ca un instrument util în aplicațiile de sănătate publică (PRO-WASH., 2022). În consecință, sunt necesare mai multe date despre caracteristicile radiologice ale surselor de apă potabilă la nivel mondial.

Obiectivele principale ale acestui capitol al tezei de doctorat au constat în evaluarea probelor de apă potabilă provenind din diferite locații din județul Alba din punct de vedere al indicatorilor fizico-chimici și de radioactivitate, interpretarea statistică complexă a rezultatelor obținute și modelarea matematică, pentru a se crea un „profil” spațio-temporal al radioactivității apei potabile într-un județ din România, ca instrument util pentru monitorizarea de performanță și stabilirea unor valori de referință, în absența unui eveniment nuclear.

4.1 Materiale și metode

Analizele au fost efectuate pe un număr de 65 de probe de apă potabilă din județul SIBIU

- **Metoda radioactivității alfa și beta globală:** conform standardului SR ISO 9696/2018 respectiv SR ISO 9697/2019;
- **Metoda concentrației de radon-222:** prin emanometrie conform standardului SR EN ISO 13164-3:2020
- **Metodele parametrilor fizico-chimici:** conform standardelor fiecărui parametru în parte.
- **Analiza statistică dezvoltarea unui model matematic (GLM, GLMM, RDA)-** modelului liniar generalizat, modele mixte liniare generalizate cu distribuție gama și analiza multivariată liniară de redundanță.

4.2 Rezultate și discuții

Datele utilizate pentru studiul prezent au fost extrase din rapoartele de laborator în perioada 2017-2019 și 2022-2023, respectiv 40 de probe de apă analizate din sistemul municipal de distribuție (22,5%), izvoare (57,5%) și puțuri (20%).

Probele au fost colectate anual din 7 locații ilustrate în Figura 13, în perioada ianuarie-noiembrie, ca parte a Programului național de monitorizare a calității apei potabile, îndeplinind criteriile eligibile pentru punctele de prelevare, locațiile, periodicitatea prestabilită a prelevării probelor și metodele analitice acreditate.

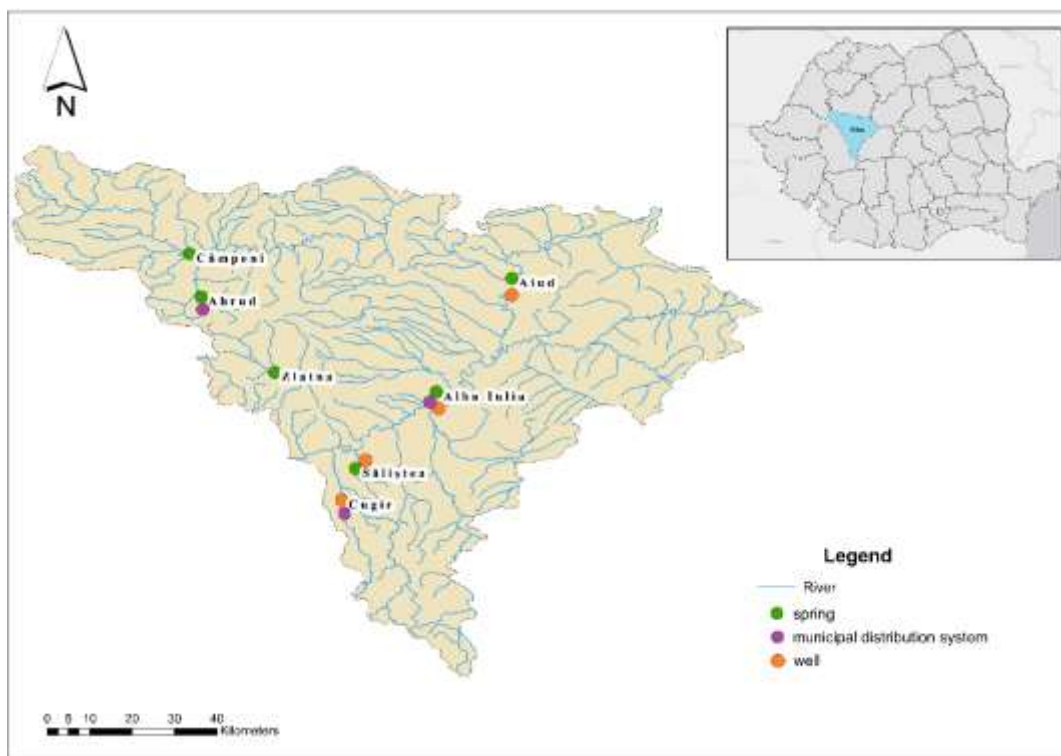


Figura 13. Amplasarea punctelor de colectare a probelor și a surselor de apă

4.2.1 Rezultate privind indicatorii de radioactivitate ai probelor de apă potabilă din diferite surse din județul Alba

Tabelul 6 evidențiază într-un mod comparativ cu studiul din prezenta teză de doctorat, parametrii de radioactivitate (valorile medii) măsurati în diferite surse de apă potabilă din mai multe județe. Sunt incluse, de asemenea, valorile medii la nivel de țară.

Tabelul 6. Parametrii radioactivității apei potabile la nivel local vs. național (valori medii).

Zona	Sursa de apă	Activitatea alfa globală (Bq/L)	Activitatea beta globală (Bq/L)	Rn-222 (Bq/L)	Referințe
Alba (Transilvania)	mixt	0,004	0,08	1,53	Prezentul studiu
Sibiu (Sudul Transilvaniei)	mixt	0,01	0,09	4,1	(Tăban și colab., 2023) – alt capitol al tezei de doctorat
Galați (regiunea S-E)	mixt	0,02	0,07	Nemăsurat	(Pintilie și colab., 2016)
Romania	mixt	0,025	0,12	2,23	(INSP. Rap. 2022)

Comparativ cu alte regiuni sau niveluri naționale din România, județul Alba a înregistrat valori mai scăzute ale Rn-222, activității alfa și beta globală, în ciuda predominanței aprovizionării cu surse de apă subterană.

Cele mai mari valori ale Rn-222 în probele de apă potabilă au fost înregistrate în Aiud, având ca sursă două izvoare: 10,46 Bq/L în 2022, respectiv 10,14 Bq/L în 2023.

4.2.2 Analiza statistică și dezvoltarea unui model matematic (GLM, GLMM, RDA) privind indicatorii de radioactivitate ai probelor investigate de apă potabilă

Analiza RDA (Figura 14) a arătat că localitățile din care au fost colectate probele de apă au apărut ca cei mai robuști predictorii ai parametrilor de radioactivitate. Prin selecție progresivă, au fost identificate asocieri semnificative pentru mai multe localități, localitatea Aiud fiind cea mai influentă (explică 28,84%, pseudo-F = 15,4, $p = 0,001$), indicând contribuția sa substanțială la model. Dintre localități, Aiud a prezentat cele mai ridicate niveluri de radioactivitate, în contrast cu nivelurile mai scăzute observate în celelalte localități din județul Alba.

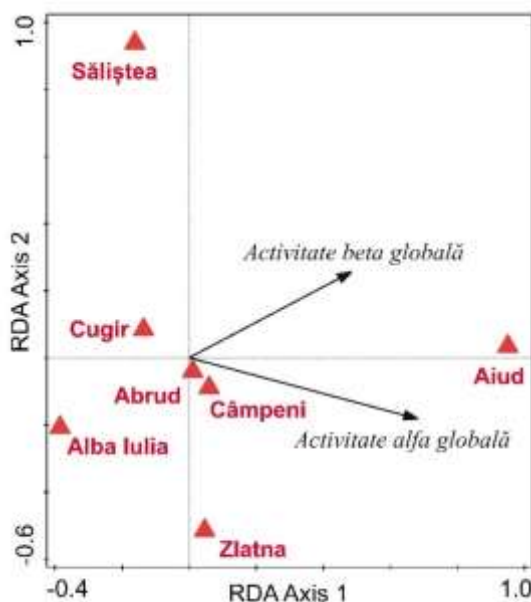


Figura 14. Graficul analizei de redundanță (RDA) privind corelația dintre valorile radioactivității alfa/beta globale și localitate (județul Alba).

Analizând influența localităților doar asupra radioactivității alfa globală folosind modelul GLM cu distribuție gama (Figura 15), am testat diferența față de valoarea de referință, adică localitatea care a înregistrat cea mai mică radioactivitate alfa globală, respectiv Săliște. Aproape toate localitățile analizate (cu excepția municipiului Alba Iulia) au prezentat valori semnificativ mai mari ale radioactivității alfa globale (Abrud: $t = 3,443$, $df = 22$, $p < 0,001$; Aiud: $t = 7,059$, $df = 22$, $p < 0,001$; Cămpeni: $t = 4,027$, $df = 22$, $p < 0,005$; Cugir: $t = 2,223$, $df = 22$, $p < 0,05$; Zlatna: $t = 4,278$, $df = 22$, $p < 0,001$).

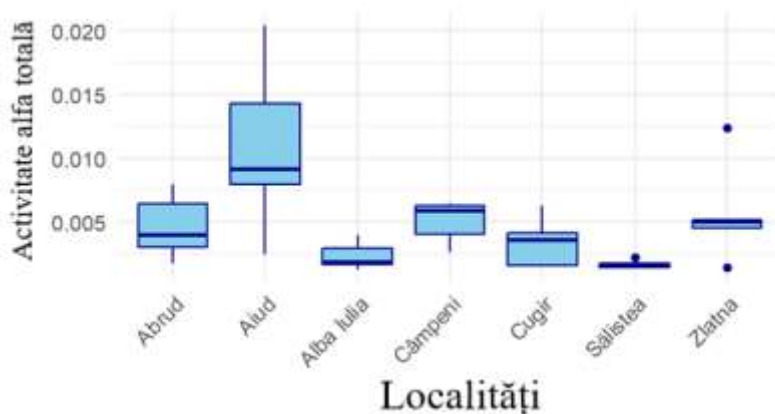


Figura 15. Diagrama privind radioactivitatea alfa globală în localitățile din județul Alba luate în studiu

4.2.3 Analiza de corelație a radioactivității probelor de apă potabilă cu parametri fizico-chimici investigați.

Pe baza analizei de corelație Spearman (Figura 16), s-au identificat corelații moderate până la puternice din punct de vedere statistic, între anumite perechi de variabile. Astfel, există o corelație pozitivă semnificativă statistic între radioactivitatea alfa și respectiv beta globală ($p = 0,0075$, $r = 0,42$), precum și între nitrați și amoniac ($p = 0,0001$, $r = 0,57$), nitrați și duritate totală ($p = 0,0002$, $r = 0,56$), nitrați și nitriți ($p = 0,001$, $r = 0,50$), nitriți și duritate totală ($p = 0,0063$, $r = 0,42$), amoniac și duritate totală ($p = 0,0133$, $r = 0,39$). Mai mult, există o corelație semnificativă statistic între radioactivitatea beta globală și Rn-222 ($p = 0,0018$, $r = 0,72$). În plus, se observă corelații mai slabe între alte variabile, cum ar fi turbiditatea și radioactivitatea alfa globală ($p = 0,0110$, $r = 0,40$) sau radioactivitatea beta globală ($p = 0,0419$, $r = 0,32$), precum și între Rn-222 și turbiditate ($p = 0,0918$, $r = 0,44$).

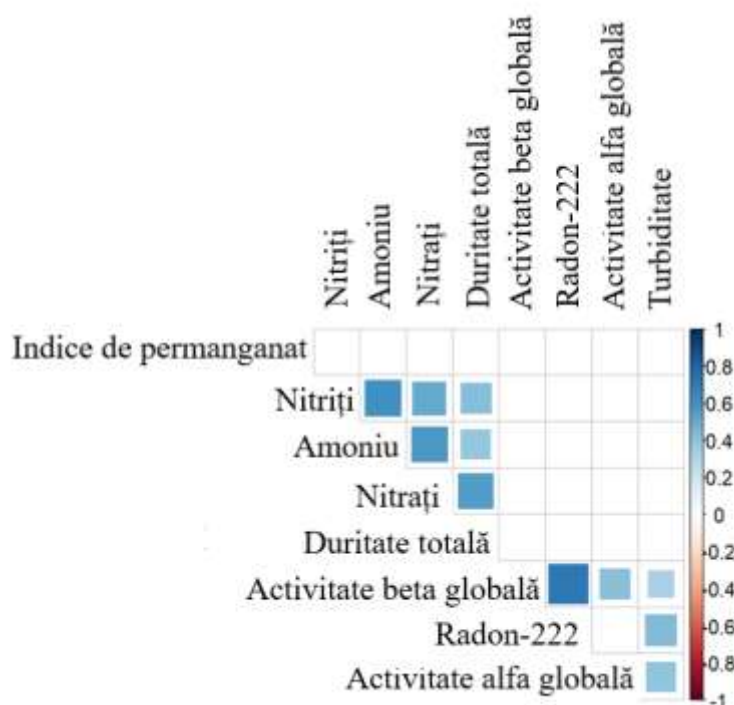


Figura 16. Coeficienții de corelație între radioactivitate și parametri fizico-chimici ai probelor de apă potabilă din județul Alba.

Culoarea albastră reprezintă o corelație pozitivă, nuanțele mai închise indicând corelații mai puternice (mai aproape de 1). Pătratele mai mari corespund unor valori p mai mici ($< 0,05$). Numai rezultatele semnificative ($p < 0,05$) sau marginal semnificative ($0,05 < p < 0,1$) sunt afișate pe grafic.

Așa cum este ilustrat în Figura 17, analiza de redundanță RDA a relevat relații foarte semnificative din punct de vedere statistic, susținute de testul de permutare Monte Carlo atât pentru prima axă canonică (raportul $F = 1,1$, $p = 0,001$), cât și pentru toate axele canonice (raportul $F = 3,1$, $p = 0,001$). Efectele semnificative au fost observate pentru sursă, după cum urmează: puțuri (explică 12,9%, pseudo- $F = 5,6$, $p = 0,004$), sistemul de distribuție municipală (explică 10,4%, pseudo- $F = 4,4$, $p = 0,004$), izvor (explică 5,1%, pseudo- $F = 2,0$, $p = 0,06$); localități: Abrud (explică 8,8%, pseudo- $F = 3,7$, $p = 0,03$) și Aiud (explică 7,6%, pseudo- $F = 3,1$, $p = 0,05$).

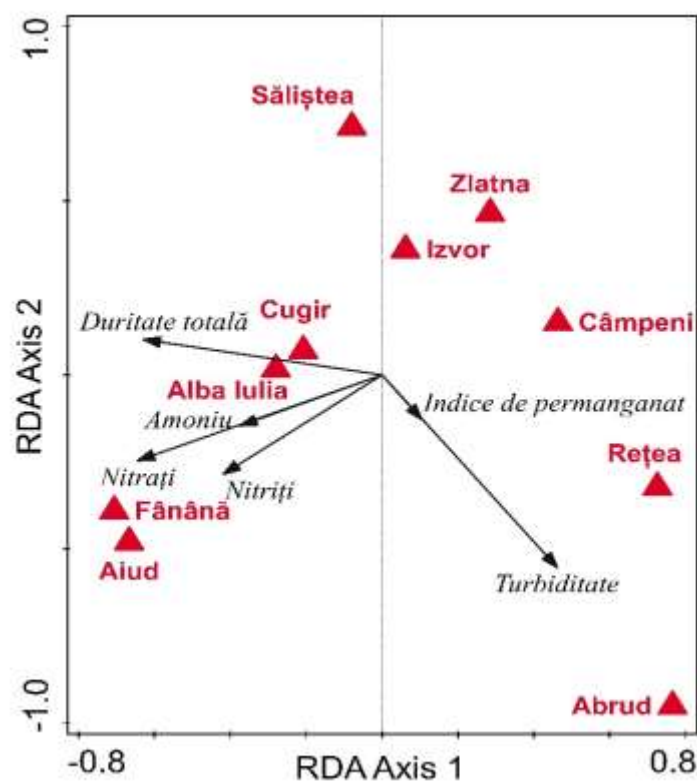


Figura 17. Graficul RDA privind relația dintre parametrii fizico-chimici și tipul de surse de apă și localitate.

S-au constatat variații semnificative în parametrii de calitate a apei, pentru diferite zone. Astfel, localitățile Aiud, Alba Iulia și Cugir au prezentat cele mai ridicate niveluri de duritate totală, amoniac, nitriți și nitrați, în timp ce Cămpeni și Abrud au prezentat valori mai mari ale indicelui de permanganat și niveluri ridicate de turbiditate.

Folosind cercurile van Dobben pentru a compara sursele de apă, s-au desprins următoarele rezultate:

1. Concentrațiile de amoniac, nitriți, nitrați și duritatea totală sunt mai mari în puțuri comparativ cu valorile pentru probele din sistemul de distribuție municipală (Figura 18 a);
2. Duritatea totală și nitrații au valori mai mari, iar turbiditatea arată un răspuns negativ atunci când comparăm izvoarele cu sistemul de distribuție municipală (Figura 18 b);
3. Turbiditatea și nitrații arată un răspuns negativ atunci când comparăm izvoarele cu puțurile (Figura 18 c).

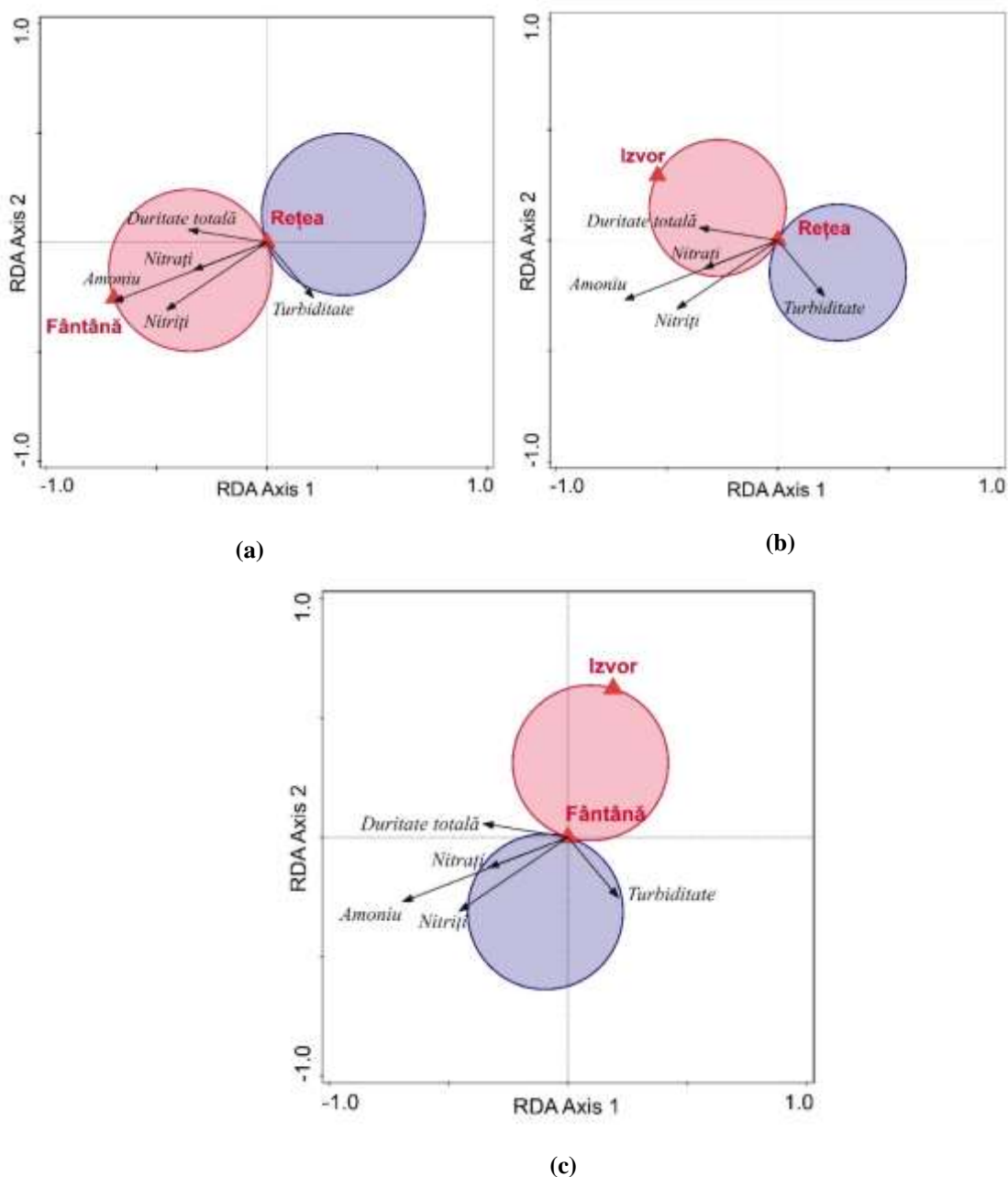


Figura 18. Comparații ale parametrilor fizico-chimici: a) puțuri comparate cu sistemul municipal de distribuție, b) izvoare comparate cu sistemul municipal de distribuție și c) izvoare comparate cu puțuri. În cadrul biploturilor, cercul roz delimitează spațiul de ordonare pentru răspunsuri pozitive semnificative la variabilele considerate, în timp ce cercul albastru reprezintă răspunsul negativ.

Dintre cele 40 de probe de apă potabilă din județul Alba investigate în prezentul capitol al tezei de doctorat, 9 probe (22,5%) au depășit valorile admise pentru nitrați, apa din fântâni fiind principalul contributor.

5. Studiu comparativ privind radioactivitatea alfa/beta globală și doza efectivă de referință la apa potabilă din județele Sibiu și Alba

5.1 Evaluarea dozei efective de referință atribuite radioactivității alfa și beta globale determinate pentru probele de apă potabilă din județele Sibiu și Alba, pentru perioada 2000-2016

Doza efectivă de referință, nu cea totală, ci asumată contribuției fiecărui radionuclid în parte a fost calculată conform formulei (Gorur și Camgoz, 2014; Pintilie și colab., 2016a):

$$D_{ef} = \Lambda_x \times R \times CF \quad (\text{Sv/an})$$

Unde:

Λ_x = radioactivitatea alfa, respectiv beta-globală, corespunzătoare tipului de radionuclid asumat, (Bq/L);

R = rata de ingestie anuală a apei potabile pentru adulți, 730 (L) (WHO, 2017);

CF = factor de conversie de la activitatea specifică la doză, corespunzător izotopului atribuit, (Sv/Bq)

$C_{(\text{asum.Po-210})}$ – concentrația asumată drept activitate specifică de ^{210}Po , ca provenind din întreaga activitate alfa globală determinată. ($1,2 \times 10^{-6}$) (IAEA, 2014);

$C_{(\text{asum.Ra-226})}$ – concentrația asumată drept activitate specifică de ^{226}Ra , ca provenind din întreaga activitate alfa globală determinată ($2,8 \times 10^{-7}$) (IAEA, 2014, tabelul III 2D);

$C_{(\text{asum.Pb-210 și Ra-228})}$ – concentrația asumată drept activitate specifică de ^{228}Ra , respectiv ^{210}Pb , ca provenind din întreaga activitate beta globală determinată ($6,9 \times 10^{-7}$) (IAEA, 2014).

Această relație utilizează concentrații asumate de radionuclizi emițători alfa, ca provenind din activitatea alfa globală determinată și concentrații asumate de radionuclizi emițători beta, ca provenind din activitatea beta globală determinată.

În figurile 19-20, se prezintă valorile pentru doza efectivă medie atribuită radioactivității alfa și beta globale, calculate pentru perioada 2000-2016, atât pentru județul Sibiu cât și pentru județul Alba.

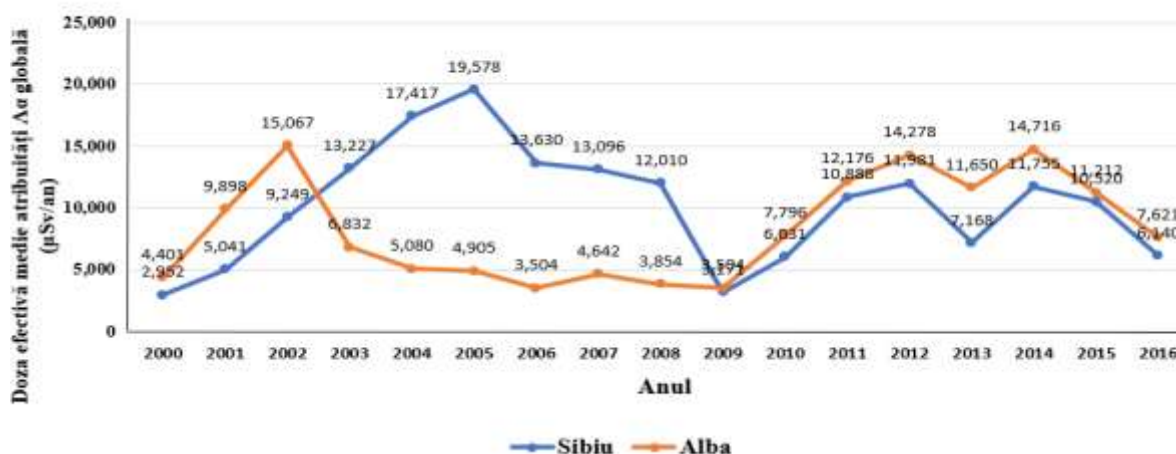


Figura 19. Doza efectivă medie atribuită radioactivităților alfa globală ale probelor de apă prelevate din județul Sibiu și Alba în perioada 2000-2016

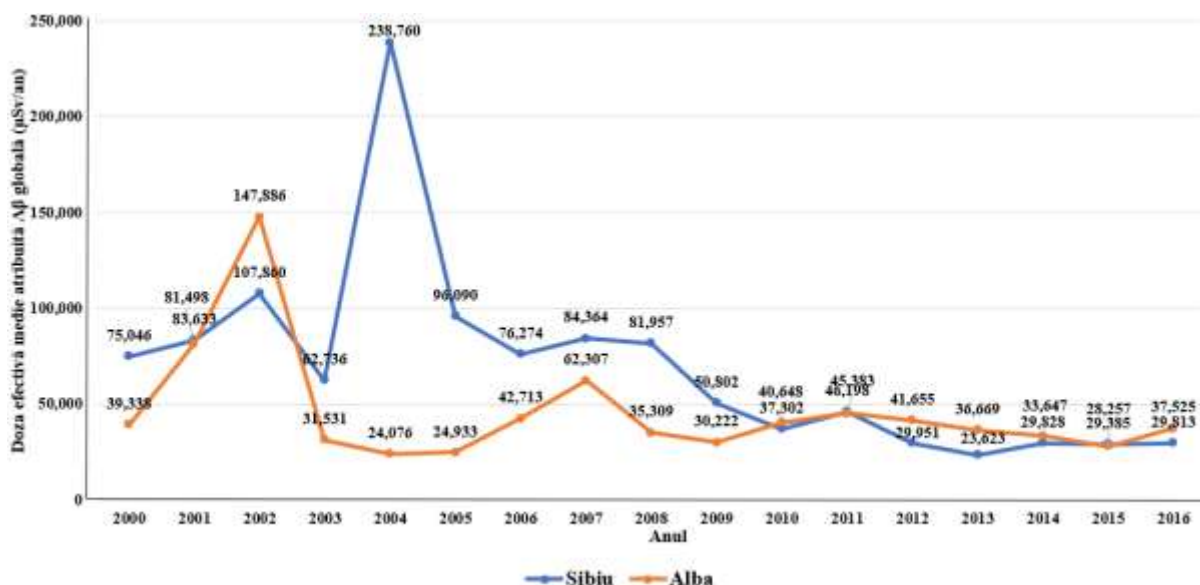


Figura 20. Doza efectivă medie atribuită radioactivității beta globală ale probelor de apă prelevate din județul Sibiu și Alba în perioada 2000-2016.

În studiul privind radioactivitatea probelor de apă potabilă din județul Sibiu, valorile medii calculate ale dozei efective anuale atribuite radioactivității beta globală din determinările radiometrice pe perioada 2000-2016, sunt cuprinse între 23,62 $\mu\text{Sv}/\text{an}$ și 238,76 $\mu\text{Sv}/\text{an}$, folosind concentrația asumată drept activitate specifică de ^{228}Ra , respectiv ^{210}Pb , ca provenind din întreaga activitate beta globală determinată ($6,9 \times 10^{-7}$). Această valoare medie, ridicată, de $238,76 \pm 28,112 \mu\text{Sv}/\text{an}$ în anul 2004, se datorează și faptului că avem o valoare crescută la o probă de apă potabilă (Apoldu de Sus) mult peste limita recomandată (Legea 301/2015) de 1 Bq/L pentru activitatea beta globală. Valorile medii ale dozei folosind concentrația asumată drept activitate specifică de ^{210}Po , ca provenind din întreaga activitate alfa globală determinată ($1,2 \times 10^{-6}$) s-au situat între 2,95 $\mu\text{Sv}/\text{an}$ – 19,57 $\mu\text{Sv}/\text{an}$.

În studiul privind radioactivitatea probelor de apă potabilă din județul Alba, pe perioada 2000-2016, s-au înregistrat valori medii ale dozei efective anuale atribuite activității beta globală, cuprinse între 24,07 $\mu\text{Sv}/\text{an}$ – 147,88 $\mu\text{Sv}/\text{an}$, folosind concentrația asumată drept activitate specifică de ^{228}Ra , respectiv ^{210}Pb , ca provenind din întreaga activitate beta globală determinată ($6,9 \times 10^{-7}$). Această valoare de $147,88 \pm 21,910 \mu\text{Sv}/\text{an}$ în anul 2002, se datorează valorii crescute aproape de limita recomandată de 1 Bq/L, a activității beta globale din proba de apă potabilă din localitatea Sântimbru. Valorile medii ale dozei folosind concentrația asumată drept activitate specifică de ^{210}Po , ca provenind din întreaga activitate alfa globală determinată ($1,2 \times 10^{-6}$) au fost cuprinse între 3,50 $\mu\text{Sv}/\text{an}$ – 15,06 $\mu\text{Sv}/\text{an}$.

Pentru metoda de evaluare radiometrică a dozei efective aplicată în acest studiu, s-au utilizat doar activitatea alfa și beta globale, deoarece prezintă timpul de răspuns rapid. În cazul acestui studiu, nu este substrasă contribuția ^{40}K , care este atribuită radionuclizilor emițători beta.

5.2 Studiu comparativ al valorilor medii ale radioactivității alfa și beta globală a probelor de apă potabilă prelevate din județele Sibiu și Alba

Valorile medii ale radioactivității alfa și beta globale, pe perioada investigată de 17 ani (2000-2016) sunt prezentate comparativ în figurile 21 și 22.

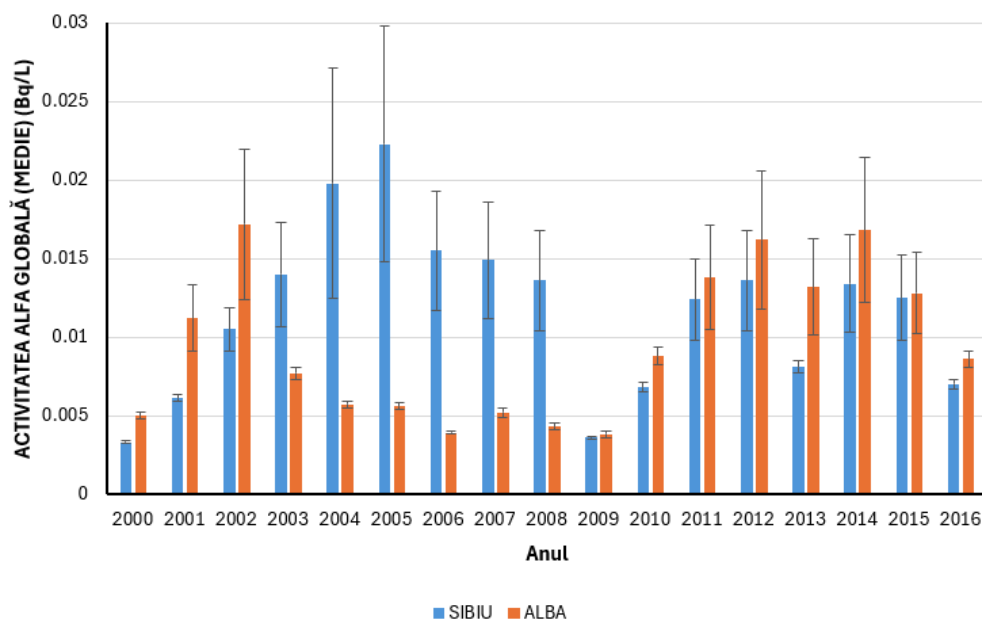


Figura 21. Prezentare comparativă a valorilor medii ale radioactivității alfa globale din probele de apă potabilă, perioada 2000-2016, pentru județele Sibiu și Alba.

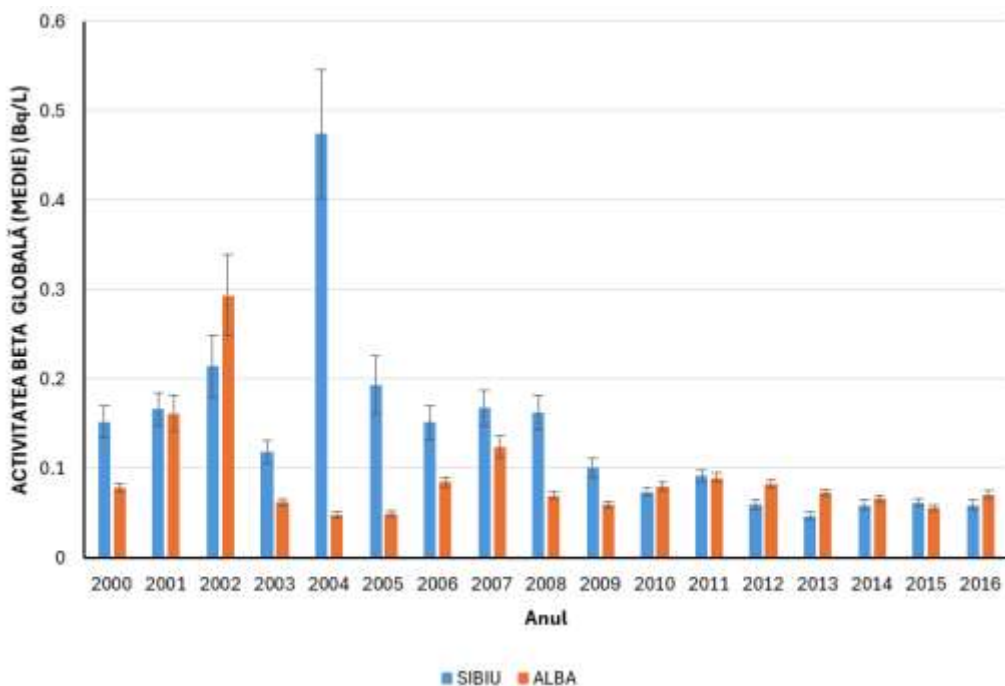


Figura 22. Prezentare comparativă a valorilor medii ale radioactivității beta globale din probele de apă potabilă, perioada 2000-2016, pentru județele Sibiu și Alba.

Pentru județul Sibiu, cea mai mare valoare medie a radioactivității alfa globală a fost de $0,0223 \pm 0,0075$ Bq/L în anul 2005, iar cea mai mică valoare medie de $0,0033 \pm 0,0001$ Bq/L în anul 2000. În ceea ce privește radioactivitatea beta globală, valoarea medie cea mai mare a a fost de $0,4740 \pm 0,0072$ Bq/L în anul 2004, iar valoarea medie cea mai mică de $0,0468 \pm 0,0039$ Bq/L înregistrată în anul 2013.

Pentru județul Alba, valoarea medie cea mai mare a activității alfa globală a fost de $0,0172 \pm 0,0048$ Bq/L în anul 2002, iar cea mai mică valoare medie de $0,0038 \pm 0,0002$ Bq/L în anul 2009. În ceea ce privește radioactivitatea beta globală, valoarea medie cea mai mare a fost de $0,2935 \pm 0,00454$ Bq/L, iar valoarea medie mică de $0,0477 \pm 0,0033$ Bq/L.

Valorile medii pentru radioactivitatea alfa și beta globală a apei potabile monitorizate pe intervalul 2000-2016 în cele două județe limitrofe se situează în limita prevăzută de legea națională (Legea 301/2015), respectiv de 0,1 Bq/L pentru activitatea alfa globală și 1 Bq/L pentru activitatea beta globală, și de OMS (WHO, 2011), 0,5 Bq/L activitatea alfa globală și 1 Bq/L pentru activitatea beta globală.

În figurile 23 și 24 se prezintă situația privind radioactivitatea beta globală, în care se prezintă valorile apropiate precum și cele care depășesc limita maximă prevăzută de legea națională (Legea 301/2015, Legea 458/2002), legea europeană (Directiva 51/2013) și OMS (WHO, 2017), atât pentru județul Sibiu cât și pentru județul Alba.

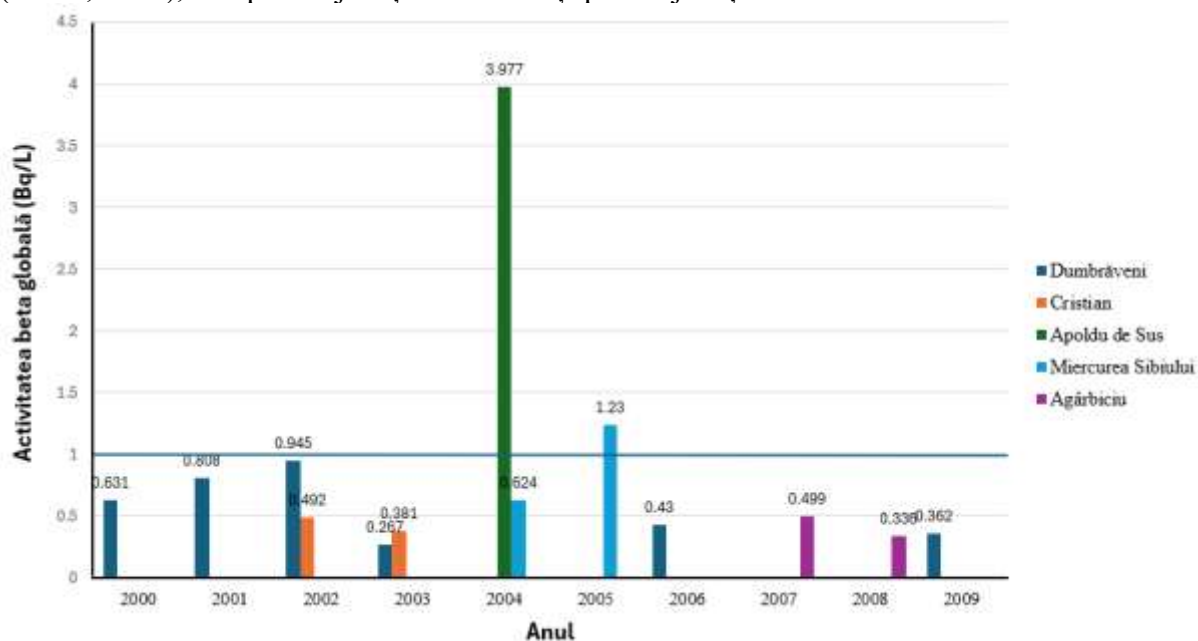


Figura 23. Radioactivitatea beta globală a probelor de apă potabilă din județul Sibiu, care au înregistrat valori apropiate și respectiv valorile care au depășit sau sunt la limita concentrației maxim admise.

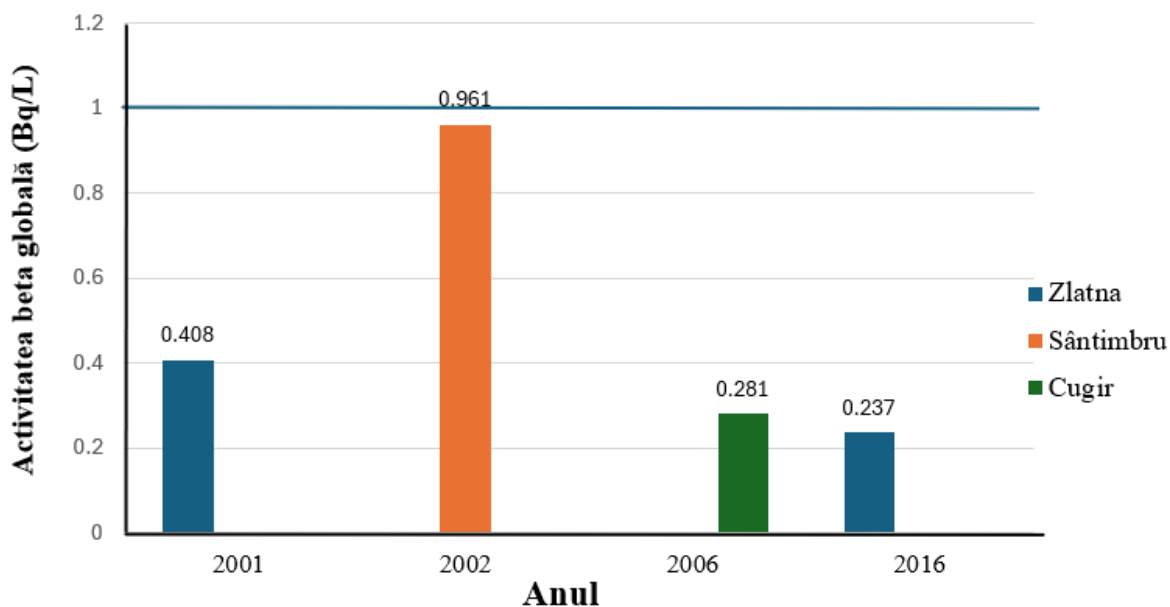


Figura 24. Radioactivitatea beta globală a probelor de apă potabilă din județul Alba, care au înregistrat valori apropiate și respectiv valorile care au depășit sau sunt la limita concentrației maxim admise.

În județul Sibiu în anul 2004 s-au înregistrat valori crescute în cazul radioactivității beta globale de $3.9770 \pm 0,8990$ Bq/L în proba de apă potabilă Apoldu de Sus, peste limita maximă prevăzută de legea națională și OMS. În județul Alba, valoarea medie relativ crescută în anul 2002, se datorează valorii crescute a radioactivității beta-globale, de $0,9610 \pm 0,0896$ Bq/L în proba de apă potabilă din Sântimbru, fiind foarte apropiată de limita maximă prevăzută de OMS (WHO, 2011), 0,5 Bq/L activitatea alfa globală și 1 Bq/L pentru activitatea beta globală.

Concluzii finale

- Din cercetările descriptive privind calitatea apei potabile distribuite în sistem centralizat la nivel național pentru perioada 2017-2021, se poate concluziona că au fost înregistrate depășiri ale valorilor unor parametri fizico-chimici (amoniu, azotați, mangan, fier, pH, turbiditate) la apa provenită din fântâni publice și izvoare în diferite județe din țară.
- Rezultatele obținute din studiul experimental de evaluare a unor radioizotopi emițători beta, din apa potabilă din județele Sibiu și Alba, au arătat că nivelul radionuclizilor ^{137}Cs și ^{90}Sr din probele de apă din județul Sibiu, în perioada 2000-2003, indică valori medii mai mici decât cele din probele de apă potabilă din județul Alba.
- Rezultatele obținute din studiul experimental de evaluare a unor radioizotopi emițători alfa, din apa potabilă din județele Sibiu și Alba, au arătat că nivelul radionuclidului ^{226}Ra din probele de apă din județul Sibiu, în perioada 2000-2005, indică valori mai mari decât din probele de apă potabilă din județul Alba.
- Rezultatele privind evaluarea activității alfa globală în apa potabilă (65 de determinări); cea mai mare activitate alfa globală a fost înregistrată în apa potabilă colectată din Tilișca (apă de suprafață), cea mai scăzută valoare a activității alfa globală a fost înregistrată în apa potabilă din municipiul Sibiu (apă de suprafață).
- Rezultatele privind activitatea beta globală în apa potabilă pe perioada a 5 ani (65 de determinări), cea mai mare activitate beta globală s-a înregistrat în apa potabilă de la Tilișca în luna septembrie 2017 și cea mai mică valoare s-a înregistrat în apa potabilă de la Păltiniș (apa din izvoarele captate) în luna iunie 2018.
- Valoarea medie a concentrației de ^{222}Rn a unui număr de 13 probe de apă potabilă colectate pe o perioadă de 2 ani (26 de determinări); cea mai scăzută concentrație de ^{222}Rn a fost înregistrată în apa potabilă de suprafață din orașul Avrig, în timp ce cele mai mari valori au fost în probele de apă potabilă din Păltiniș (apă de profunzime), datorită faptului că este o apă subterană; aceste valori au depășit valoarea de referință recomandată de US-EPA de 11,1 Bq/L.
- Studiul realizat a permis dezvoltarea unui model multivariat spațio-temporal a unui număr de 65 probe de apă potabilă din 13 zone de alimentare situate în județul Sibiu; modelul elaborat, privind corelațiile și variabilitatea parametrilor de calitate radiologică și fizico-chimică în raport cu sursa de apă, locația și perioada de colectare, sursa de apă a fost cel mai bun predictor în modelul GLM cu distribuție gama.
- Rezultatele analizei de redundanță RDA asupra parametrilor radiologici din probele de apă investigate din cele 13 locații ale județului Sibiu, indică faptul că radioactivitatea apei a crescut de la sursele de suprafață la cele de adâncime și subterane.
- Analiza statistică a arătat o corelație semnificativă pozitivă a activității alfa cu activitatea beta globală, ambele fiind corelate pozitiv cu conductivitatea, activitatea alfa globală este corelată pozitiv cu nitrării și negativ cu pH-ul, în timp ce activitatea beta

globală este corelată pozitiv cu manganul și negativ cu fierul, aceste corelații fiind confirmate și prin analiza de co-inerție; rezultatele sunt semnificative pentru turbiditate și fier în apele de suprafață, pentru conductivitate și nitrați în apele subterane, cu un interes deosebit pentru localitățile rurale Sadu și Șeica-Mare.

- Nivelul crescut al unor contaminanți chimici, cum ar fi amoniul și fierul, din probele de apă investigate poate fi îngrijorător, în special pentru amoniu, în localitățile rurale din cauza practicilor agricole și a condițiilor pastorale din zonă.
- Rezultatele privind evaluarea activității alfa globală în apa potabilă (40 de determinări) pe 5 ani în județul Alba, au indicat cea mai mare activitate alfa globală pentru apa potabilă colectată din Aiud în anul 2022 și cea mai scăzută valoare a activității alfa globală în apa potabilă din zona Alba-Centru în anul 2019.
- Rezultatele privind activitatea beta globală în apa potabilă pe perioada a 5 ani (40 de determinări) în județul Alba, au indicat cea mai mare activitate beta globală pentru apa potabilă din Aiud în anul 2023 și cea mai mică valoare în apa potabilă din Zlatna în anul 2023.
- Valoarea medie a concentrației de ^{222}Rn a celor 8 probe de apă potabilă pe perioada a 2 ani (16 de determinări) cea mai scăzută concentrație de ^{222}Rn a fost înregistrată în apa potabilă din orașul Cugir, cea mai mare valoare, a fost înregistrată în probele de apă potabilă din Aiud (2022), care se apropie de valoarea de referință recomandată de US-EPA de 11,1 Bq/L.
- Analiza de redundanță RDA asupra parametrilor radiologici din probele de apă investigate din cele 8 localități ale județului Alba, a relevat valori semnificativ mai mari ale activității alfa globale. Dintre localități, Aiud a prezentat cele mai ridicate niveluri de radioactivitate, în contrast cu nivelurile mai scăzute observate în alte localități.
- Variații semnificative în parametrii fizico-chimici de calitate a apei s-au obținut în localitățile Aiud, Alba Iulia și Cugir, care au prezentat cele mai ridicate niveluri de duritate totală, amoniac, nitriți și nitrați, în timp ce localitățile Câmpeni și Abrud au prezentat valori mai mari ale indicelui de permanganat și turbiditate.
- Rezultatele dozei efective anuale atribuite radioactivității apei arată faptul că atât în județul Sibiu cât și în județul Alba s-au înregistrat valori medii mai mari ale dozei atribuite activității beta globale față de valorile atribuite activității alfa globale. În cazul acestui studiu, nu a fost substrasă contribuția ^{40}K , care este atribuită radionuclizilor emițători beta.
- În județul Sibiu, valoarea medie crescută în anul 2004 a activității beta globală, se datorează valorii ridicate a radioactivității beta globale a probei de apă potabilă provenită din localitatea Apoldu de Sus, care a depășit limita recomandată de OMS de 1 Bq/L.
- În județul Alba, valoarea medie crescută în anul 2002 a activității beta globală, se datorează valorii ridicate a radioactivității beta-globale, în proba de apă potabilă din localitatea Sântimbru, fiind foarte apropiată de limita maximă prevăzută de 1 Bq/L.

Contribuții originale

Studiul de față, pe baza metodologiei folosite, a determinărilor efectuate, și a rezultatelor încurajatoare obținute are la bază contribuții personale, atât teoretice cât și practice, concretizate prin publicații de tip articole, participări la conferințe internaționale, oferind o perspectivă asupra unor potențiale riscuri la care este expusă populația prin consumul de apă necorespunzătoare din punct de vedere radiologic sau fizico-chimic. Un alt aspect referitor la importanța acestui studiu este de a crește gradul de conștientizare privind importanța unei monitorizări continue și riguroase a determinărilor esențiale pentru calitatea apei potabile.

- ✓ *Investigarea conținutului unor elemente radioactive Cs-137, Sr-90 și Ra-226 în apa potabilă provenind din județele Sibiu și Alba, pe o perioadă 2000-2003;*
- ✓ *Investigarea parametrilor fizico-chimici și indicatorilor de radioactivitate a unui număr de 65 de probe de apă potabilă, pe o perioadă a 5 ani, 2017-2021 din județul Sibiu, și respectiv a unui număr de 40 de probe de apă potabilă din județul Alba, pe o perioadă a 5 ani, 2017-2019 și 2022-2023.*
- ✓ *Analiza statistică și dezvoltarea unui model matematic multivariat spațio-temporal privind indicatorii fizico-chimici și de radioactivitate a apei potabile (GLM, GLMM, RDA)*
- ✓ *Evaluarea dozei efective de referință atribuite radioactivității alfa și beta globale a probelor de apă potabilă din județele Sibiu și Alba, pentru perioada 2000-2016;*
- ✓ *Studiul comparativ al valorilor medii ale radioactivității alfa și beta globală, pentru o perioadă de 17 ani, 2000-2016 la probele de apă din județele Sibiu și Alba.*

Direcții viitoare de cercetare

Acest studiu deschide următoarele direcții de cercetare:

- ✓ *Studierea nivelurilor de radionuclizi artificiali din apa potabilă și evaluarea dozei efective anuale datorate acestora, precum și evaluarea detrimentului adus sănătății, prin ingestia lor;*
- ✓ *Cercetări privind corelația dintre conținutul radioactiv al apei de profunzime și compoziția geologică a solurilor de proveniență a acesteia;*
- ✓ *Evaluarea expunerii populației la radiații ionizante provenite din alte surse (exemplu: materiale de construcție, expunere medicală);*
- ✓ *Îmbunătățirea metodei de separare radiochimică pentru a determina conținutul de radionuclizi în apă, și anume prin scurtarea timpului de determinare;*
- ✓ *Evaluarea concentrației de ^{40}K din probele de apă, care joacă un rol important în activitatea beta globală.*

Cuvinte cheie: radioactivitate alfa/beta globală, indicatori fizico-chimici, concentrația ^{222}Rn , elemente radioactive ^{137}Cs , ^{90}Sr și ^{226}Ra , concentrația maxim admisă (CMA).

Lista publicațiilor rezultate în urma cercetării doctorale, publicate sau acceptate spre publicare

➤ Articole publicate în reviste cotate ISI

1. **Tăban C.I.**, Benedek A.M., Stoia M., Cocîrlea M.D., Oancea S., A Multivariate Model of Drinking Water Quality Based on Regular Monitoring of Radioactivity and Chemical Composition, *Applied Sciences* Basel, 13, (18), 10544, DOI10.3390/app131810544, (2023). <https://www.mdpi.com/2076-3417/13/18/10544>

Factorul de impact: 2.838, Q2

2. **Tăban C.I.**, Sandu A., Oancea S., Stoia M., Gross alpha/beta radioactivity of drinking water and relationships with quality parameters of water from Alba county, Romania, *Romanian Journal of Physics*, vol. 69, nr. 7-8, (2024). <https://doi.org/10.59277/RomJPhys.2024.69.806>.

➤ Articole publicate în Proceedings ISI

1. **Tăban C.I.**, Tăușan I., Oancea S., Radiochemical Analysis, Gross Alpha and Gross Beta Radioactivity, ^{137}Cs and ^{90}Sr Concentration of Milk Samples from SIBIU and ALBA County, ROMANIA, *Proceedings of 22nd International Multidisciplinary Scientific Geo Conference SGEM 2022*, Publisher STEF92 Technology, 22(5.1), 10.5593/sgem2022/5.1/s20.043, (2022). https://epslibrary.at/sgem_jresearch_publication_view.php?page=view&editid1=8707

➤ Lucrări publicate în reviste indexate BDI

1. **Tăban C.I.**, Oancea S., Research on radon (^{222}Rn) content in drinking-water samples collected from Sibiu County, *Current Trends in Natural Sciences*, 10(20), 212-218, (2021) <https://doi.org/10.47068/ctns.2021.v10i20.029> ISSN: 2284-953X, ISSN-L: 2284-9521.
2. **Tăban C.I.**, Moșteanu A.M., Oancea S., Study on Gross Alpha and Beta Radioactivity of Samples of Bottled Waters in Romania, *Current Trends in Natural Sciences*, 13(25), (2024).

➤ Lucrări prezentate la conferințe internaționale

1. **Tăban C.I.**, Cirican T.M., Oancea S., Contribution Regarding the Radioactive Contamination of Drinking Water: Health Concern, Regulations, Methods of Assessment, *The XVIth International Student Symposium IF-IM-CAD*, lucrare publicată în revista, *Journal of Young Scientist*, Volume IX, pg. 59-68, (2022). <https://journalofyoungscientist.usamv.ro/index.php/scientific-papers/622-contribution-regarding-the-radioactive-contamination-of-drinking-water-health-concern-regulations-methods-of-assessment>
2. **Tăban C.I.**, Oancea S., Research on radon (^{222}Rn) content in drinking-water samples collected from Sibiu County, *The International Scientific Symposium Current Trends in Natural Sciences 28-30 mai 2021*, University of Science and Technology POLITEHNICA Bucharest, Pitești University Centre, Romania. <https://www.natsci.upit.ro/international-symposium/> (lucrare publicată în revista indexată BDI).

3. **Tăban C.I.**, Moșteanu A.M., Oancea S., Study on Gross Alpha and Beta Radioactivity of Samples of Bottled Waters in Romania, *The International Scientific Symposium Current Trends in Natural Sciences* 16-18 mai 2024, University of Science and Technology POLITEHNICA Bucharest, Pitești University Centre, Romania. <https://www.natsci.upit.ro/international-symposium/> (lucrare publicată în revista indexată BDI).

Bibliografie selectivă

1. Ajiboye, Y., Isinkaye, M.O., Khanderkar, M.U. Spatial distribution mapping and radiological hazard assessment of groundwater and soil gas radon in Ekiti State, Southwest Nigeria. *Environ. Earth Sci.* 77 (14), 1–5, (2018).
2. Abdallah, S.M., Habib, R.R., Nuwayhid, R.Y., Chatila, M., Katul, G. Radon measurements in well and spring water in Lebanon. *Radia_on measurements*, 42, 298-303, (2007).
3. Alam, M.N.C., Kamal, M.I. Ghose, M., Islam, S. and Anwaruddin, M. Radiological assessment of drinking water of the Chittagong region of Bangladesh, *Radiat. Protect. Dosim.* 82 (3):207-214, (1999).
4. Byong Wook. Cho, Jae Hong Hwang, Byeong Dae Lee, Yong Hwa Oh and Chang Oh Choo-Radon concentrations in Abdallah, S.M., Habib, R.R., Nuwayhid, R.Y., Chatila, M., Katul, G. Radon measurements in well and spring water in Lebanon. *Radia_on measurements*, 42, 298-303, (2007).
5. Council Directive 2013/51/ EURATOM of 22 October 2013, Official Journal of the European Union pag. L.296/16, (2013).
6. Chen, B., Yuan, T.W., Wang, A.Q., Zhang, H., Fang, L.J., Wu, Q.Q., Zhang, H.B., Tao, S.S., Tian, H.L. Exposure to radon and kidney cancer: a systematic review and meta-analysis of observational epidemiological studies. *Biomed. Environ. Sci.* 31 (11), 805–815, (2018a).
7. Chen, D., Liu, X., Bian, R., Cheng, K., Zhang, X., Zheng, J., Joseph, S., Crowley, D., Pan, G., Li, L. Effects of biochar on availability and plant uptake of heavy metals—A meta-analysis. *J. Environ. Manag.* 222, 76–85, (2018b).
8. Darko G., Faanu, A., Akoto O., Atta-Agyeman, F., Aikins, M. A., Agyemang, B., & Ibrahim, A. Assessment of the activity of radionuclides and radiological impacts of consuming underground water in Kumasi, Ghana. *Environmental Earth Sciences*, 73(1), 399–404, (2014).
9. Degerlier, M., & Karahan, G. Natural radioactivity in various surface waters in Adana, Turkey. *Desalination*, 261(1–2), 126–130 (2010).
10. Duggal V, Sharma S, Rohit R, Risk assessment of radon in drinking water in Khetri Copper Belt of Rajasthan, India. *Chemosphere* 239:124782, (2020).
11. Eid, E.M., Alrumman, S.A., Farahat, E.A., El-Bebany, A.F., Prediction models for evaluating the uptake of heavy metals by cucumbers (*Cucumis sativus* L.) grown in agricultural soils amended with sewage sludge. *Environ. Monit. Assess.* 190 (9), 1–12, (2018).
12. El-Araby E.H, Soliman H.A, Abo-Elmagd M. Measurement of radon levels in water and the associated health hazards in Jazan, Saudi Arabia. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences* 12(1):31–36, (2019).
13. Eric Jilbert M., Darko E.O., Ndontchueng M.M., Schandorf C., Akiti T.T., Muhulo A.P., Bam E.K.P., The Natural Radioactivity in groundwater from selected areas in Greater Accra region of Ghana by gross alpha and gross beta measurements, *Radiation Protection and Environment*, Issue 1, January, Vol. 36, (2013).
14. Ezzulddin S.K., Mansour H.H., Radon and radium activity concentration measurement in drinking water resources in Kurdistan Region-Iraq. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 324 (3), 963–976, (2020).
15. Faanu A., Ephraim, J. H., & Darko, E. O. Assessment of public exposure to naturally occurring radioactive materials from mining and mineral processing activities of Tarkwa Goldmine in Ghana. *Environmental Monitoring and Assessment*, 180(1-4), 15–29, (2010).
16. Fard Z.D., Rahimi, M., Malakootian, M., Javid, N., Studying radon concentration in drinking water resources in Zarand city (Iran) and its villages. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 326 (1), 33–39, (2020).
17. Gado A.A., Muthukumar M., Gwani M., Johathan L.A., Kazuga S., Umar A.B., Jafar A. B and Anbazhagi. Determination of gross Alpha, Beta radioactivity in sachet drinking water. *Research Journal of Physical Sciences* vol. 6 (3), 1-7, Aprilie (2018).
18. Gruber, N., Gloor, M., Sara, E., Fletcher, M., Scott, C. Doney et al., Oceanic Sources, sinks and transport of atmospheric O₂ Global Biogeochemical Cycles/ Volum23, Issue 1, (2009).
19. Geng, R.Z., Yin, P.H., Sharpley, A.N. A coupled model system to optimize the best management practices for nonpoint source pollution control. *J. Clean. Prod.*, 220, 581–592, (2019).
20. Görür F.K. Keser R., Dizman S. Okumuşoğlu N.T, Annual effective dose and concentration levels of gross α and β in various waters from Samsun, Turkey, *Journal article: Desalination*, Vol. 279, No. 1/3, 135-139, (2011).
21. Gorur F.K, Camgoz H., Natural radioactivity in various water samples and radiation dose estimations in Bolu province, Türkiye. *Chemosphere* 112:134–140, (2014).
22. IAEA (2014). Safety Standards for protecting people and the environment, Radiation Protection and Safety of Radiation Sources: International Basic Safety Standard: General Safety Requirements Part 3, Viena (2014).
23. Inacio M., Soares S., Almeida P., Radon concentration assessment in water sources of public drinking of Covilhas County, Portugal, *Journal of Radiation Research and Applied Sciences* vol.10, Issue 2, April, pg.135-139, (2017).
24. INSP - Neamtu A., Nedelcu M., Cucu A., Popescu F. Centrul Național de Monitorizare a Riscurilor din Mediul Comunitar- Raportul pentru Sănătate și Mediu 2017-2021.

25. Jakhu R., Mehra R., Bangotra P., Risk assessment of ^{226}Ra and ^{222}Rn from the drinking water in the Jalandhar and Kapurthla districts of Punjab. *SN Appl. Sci.* 2 (6), 1–8, (2020).
26. Jobbágy V., Merešová J., Wätjen U., Critical remarks on gross alpha/beta activity analysis in drinking waters: Conclusions from a European interlaboratory comparison, *Applied Radiation and Isotopes* 87, 429–434 (2012).
27. Kucukomeroglu B. Kurnaz A. Cevik U., radioactivity in sediments and gross alpha-beta activities in surface water of Fitina River, Turkey. *Environmental Science – Envir. Geology*, (2008).
28. LEGE nr. 301 din 27 noiembrie 2015 privind stabilirea cerințelor de protecție a sănătății populației în ceea ce privește substanțele radioactive din apa potabilă. Publicat în *Monitorul Oficial* nr. 904 din 7 decembrie, (2015).
29. Legea nr. 458/2002, republicată în *Monitorul Oficial al României, Partea I*, nr. 875 din 12 decembrie (2011).
30. ISO 13164-3, Water Quality - Radon-222- Part 1-3, International Organization for Standardization, Geneva, (2013).
31. Lin L, Yang H and Xu X. Effects of Water Pollution on Human Health and Disease Heterogeneity: A Review. *Front. Environ. Sci.* 10:880246, (2022).
32. Moreno V.; Bach J.; Baixeras C.; Font L., Radon Levels in Groundwaters and Natural Radioactivity in Soils of the Volcanic Region of La Garrotxa, Spain. *J. Environ. Radioact.*, 128, 1–8 (2014).
33. Mohammadi, A.A., Zarei, A., Majidi, S., Ghaderpoury, A., Hashempour, Y., Saghi, M.H., Alinejad, A., Yousefi, M., Hosseingholizadeh, N., Ghaderpoori, M., Carcinogenic and non-carcinogenic health risk assessment of heavy metals in drinking water of Khorramabad, Iran. *MethodsX* 6, 1642–1651, (2019).
34. Pintilie V., Ene A., Georgescu L.P., Moraru L. Iticescu C., Measurements of gross alpha and beta activity in drinking water from Galati Region, Romania. *Romanian Reports in Physics*, Vol. 68, No. 3, P. 1208–1220, (2016).
35. Pintilie V., Ene A., Georgescu L.P., Moraru L., Iticescu C. Measurements of gross alpha and gross beta activity in drinking water from Galați region, România. *Romanian Reports in Physics*, 68, No.3 (2016), p. 1208-1220, ISSN 1221-1451 43 822 , On-line ISSN 1841-8759, (2016 a).
36. PRO-WASH. Technical Guide on Drinking Water Quality Monitoring. Washington, DC: University of North Carolina and Save the Children, (2022).
37. Pujol, L., & Sanchez-Cabeza, J. A. A., Natural and artificial radioactivity in surface waters of the Ebro river basin (Northeast Spain). *Journal of Environmental Radioactivity*, 51(2), 181–210, (2000).
38. Qin-Hong H., Weng, J.-Q., Wang, J.-S. Sources of anthropogenic radionuclides in the environment: a review, *Journal of Environmental Radioactivity*, 101 (6), 426-437, (2010).
39. Rafique M., Manzoor N., Rahman S., Rahman S., Rajput M. Assessment of lung cancer risk due to indoor radon exposure in inhabitants of the state of Azad Kashmir; Pakistan. *Int J Radiat Res*, 10: 19-29 (2012).
40. Schreiber SG, Schreiber S, Tanna RN, Roberts DR, Arciszewski TJ. Statistical tools for water quality assessment and monitoring in river ecosystems – a scoping review and recommendations for data analysis. *Water Quality Research Journal* Vol 57, No 1, 40, (2022).
41. Shrestha, S.; Kazama, F. Assessment of surface water quality using multivariate statistical techniques: A case study of the Fuji River basin, Japan. *Environ. Model. Softw.* 2007, 22, 464–475, (2007).
42. SR. ISO 9696: 2018- “Calitatea apei. Măsurarea activității alfa grosse la apa nesalină”, (2018).
43. SR. ISO 9697: 2019- - “Calitatea apei. Măsurarea activității beta grosse la apa nesalină”, (2019).
44. SR ISO 6332/C91: 07.2006 – Determinarea conținutului de fier Metoda spectrofotometrică cu 1-10 fenantrolina, (2006).
45. SR EN ISO 5667-1:2007 Calitatea apei. Prelevare. Partea 1: Ghid general pentru stabilirea programelor și a tehnicilor de prelevare (2007).
46. SR ISO 5667-3:2004 - Calitatea apei. Prelevare. Partea 3 Ghid general pentru conservarea și manipularea probelor, (2004).
47. SR ISO 5667-5:2017, Calitatea apei. Prelevare. Partea 5: Ghid pentru prelevarea apei potabile din stațiile de tratare și rețeaua de distribuție stabilește principiile care trebuie aplicate tehnicilor de prelevare a apei destinate consumului uman, (2017).
48. SR ISO 8466-1/1999 - Calitatea apei. Evaluarea statistică a funcției liniare de etalonare, (1999).
49. SR EN ISO 8467: 06.2001- Determinarea indicelui de permanganat (Oxidabilitate), (2001).
50. SR EN ISO 15586 : 08.2008 Determinarea elementelor în urme prin spectrofotometrie de absorbție atomică cu cupror de grafit, (2008).
51. SR EN ISO 10523 : 02.2012 Calitatea apei Determinarea pH-ului, (2012)
52. SR EN 27888 ISO 7888 : 10.1997 Calitatea apei Determinarea conductivității electrice, (1997).
53. SR EN ISO 7027 : 12.2016 Calitatea apei Determinarea turbidității Partea 1 : Metode cantitative, (2016).
54. SR ISO 10566: 02.2001 - Determinarea conținutului de aluminiu Metoda spectrofotometrică cu violet de pirocatechol.
55. SR EN ISO 7393-2/2002 – Determinarea conținutului de clor rezidual liber din apa potabilă.
56. SR ISO 7150/2001- Determinarea conținutului de amoniu din apa potabilă, apa îmbuteliată și apa de îmbăiere.
57. SR ISO 7890-1/1998. Calitatea apei. Determinarea conținutului de azotați. Partea 1: Metoda spectrometrică cu 2,6-dimetilfenol.

58. SR EN ISO 26777:2002. Determinarea nitriților.
59. SR EN ISO 6059:2008. Determinarea durității totale.
60. SR EN ISO 13164-3:2020 - Calitatea apei. Radon-222. Partea 3: Metoda de încercare utilizând emanometria.
61. Taiwo, A.M., Oyeboade, A.O., Salami, F.O., Okewole, I., Gbogboade, A.S., Agim, C., Oladele, T.O., Kamoru, T.A., Abdullahi, K.L., Davidson, N., Carcinogenic and non-carcinogenic evaluations of heavy metals in protein foods from southwestern Nigeria. *J. Food Compos. Anal.* 73, 60–66, (2018).
62. **Tăban C.I.**, Oancea S. Research (²²²Rn) content in drinking-water samples collected from Sibiu County, *Current Trends in Natural Sciences* Vol. 10, Issue 20, pp. 212-218, (2021) <https://doi.org/10.47068/ctns.2021.v10i20.029>.
63. **Tăban C.I.**, Oancea S. Cirican T.M., Contribution regarding the radioactive contamination of drinking water: Health concern, regulations, methods of assessment, *Journal of Young Scientist*, Volume IX, ISSN 2344 - 1283; ISSN CD-ROM 2344 - 1291; ISSN Online 2344 - 1305; ISSN-L 2344 – 1283, (2022).
64. **Tăban C.I.**, Benedek A.M., Stoia M., Cocîrlea M.D., Oancea S., A multivariate model of drinking water quality based on regular monitoring of radioactivity and chemical composition, *Applied Sciences Basel*, septembrie, 13, (18), 10544, DOI10.3390/app131810544, ISSN: 2076-3417, factorul de impact 2.838, Q2, (2023).
65. **Tăban C.I.**, Sandu A., Oancea S., Stoia M., Gross alpha/beta radioactivity of drinking water and relationships with quality parameters of water from Alba county, Romania, *Romanian Journal of Physics*, vol. 69, nr. 7-8, (2024). <https://doi.org/10.59277/RomJPhys.2024.69.806>.
66. Telahigue F., Agoubi B., Souid F., Kharroubi A., Groundwater chemistry and ²²²Rn distribution in Jerba Island, Tunisia. *J. Environ. Radioact.* 182, 74-84, (2018).
67. Todorović N., Nikolov J., Tenjović B., Bikit I., Veskovic M., Establishment of a method for measurement of gross alpha/beta activities in water from Vojvodina region, *Radiat. Meas.* 47, 1053–1059 (2012).
68. Turhan Ş., Köse A., Varinlioğlu A., Şahin N.K., Arıkan I.H., Oğuz F., Distribution of terrestrial and anthropogenic radionuclides in Turkish surface soil samples *Geoderma*, 187–188, pp. 117-124 (2012).
69. US EPA (United States environmental protection agency), USEPA (United States Environmental Protection Agency). Radon in drinking water health risk reduction and cost analysis Federal Register, Washington, pp. 9559-9599 Vol. 64, (1999).
70. Wang, Q.; Wu, X.; Zhao, B.; Qin, J.; Peng, T. Combined multivariate statistical techniques, water pollution index (WPI) and daniel trend test methods to evaluate temporal and spatial variations and trends of water quality at Shanchong River in the Northwest Basin of Lake Fuxian, China. *PLoS ONE*, 10, e0118590, (2015).
71. World Health Organization WHO Geneva, Guidelines for Drinking-water Quality, Third Edition Incorporating the first and second Addenda Vol.1, Guidance on radon in drinking, (2008).
72. WHO. Guidelines for drinking-water quality. Chapter 9 Radiological Aspects, 4th Edition. World Health Organization Library Cataloguing-in-Publication Data NLM classification: WA 675, Geneva, (2011).
73. World Health Organization. Preventing Disease through Healthy Environments: a Global Assessment of the Burden of Disease from Environmental Risks. Geneva: World Health Organization; (2016).
74. WHO. Chapter 8: Chemical aspects, in Guidelines for drinking-water quality, 4th edition, incorporating the 1st addendum, p. 176-191, (2017).
75. WHO. Guidelines for drinking-water quality Fourth edition incorporating the first and second addenda ISBN 978-92-4-004506-4 (electronic version), ISBN 978-92-4-004507-1 (print version), (2022).
76. Zhang Z., Zheng, D., Xue, Z., Wu, H., Jiang, M., Identification of anthropogenic contributions to heavy metals in wetland soils of the Karuola Glacier in the Qinghai-Tibetan Plateau. *Ecol. Indic.* 98, 678-685, (2019).