



ROMÂNIA  
MINISTERUL EDUCAȚIEI  
**UNIVERSITATEA „VASILE ALECSANDRI” DIN  
BACĂU**

Calea Mărășești, Nr. 157, Bacău, 600115  
Tel. +40-234-542411, fax +40-234-545753  
www.ub.ro; e-mail:rector@ub.ro



# **REZUMAT TEZĂ DE DOCTORAT**

## **STUDIUL PRIVIND CALITATEA, IMPORTANȚA ȘI POSIBILITĂȚILE DE VALORIFICARE A APELOR MINERALE DIN ZONA SLĂNIC MOLDOVA**

**CONDUCĂTOR ȘTIINȚIFIC,**  
Prof. univ. dr. chim. Adriana-Luminița FÎNARU

**DOCTORAND,**  
Chim.-Fiz. Lavinia DARIE (MISĂILĂ)

~ BACĂU - 2023 ~

# *Mulțumiri*

*Dedic această lucrare fratelui meu Dragoș în amintirea copilăriei petrecute în stațiunea Slănic Moldova și a numeroaselor isprăvi făcute împreună din curiozitate și dorința nestăvilită de a face ceva nou.*

Odată cu finalizarea tezei de doctorat se încheie un capitol important din viața mea, cel al formării profesionale. Pe această cale, doresc să le mulțumesc tuturor acelor oameni minunați care mi-au oferit consultanță științifică și care și-au rupt din timpul lor liber pentru a-mi oferi sprijin și ajutor.

Doamnei **Prof.univ.dr.chim. Adriana-Luminița FÎNARU**, sincere mulțumiri și întreaga mea recunoștință pentru sprijinul acordat în elaborarea tezei de doctorat, pentru permanenta coordonare, înțelegere și sprijinire în activitatea de cercetare în elaborarea tezei și a articolelor științifice. Vă mulțumesc pentru faptul că ați acceptat să-mi împărtășiți din bogata dumneavoastră experiență dobândită de-a lungul anilor de studiu, iar fără sprijinul dumneavoastră nu aș fi putut realiza această teză.

Îmi exprim întreaga considerație față de distinșii membri ai comisiei de doctorat cărora le mulțumesc pentru că au acceptat să facă parte din comisia de analiză și susținere publică a tezei de doctorat, pentru răbdarea cu care au analizat lucrarea de față și pentru sugestiile formulate.

Deosebită grațitudine datorez membrilor comisiei de îndrumare: Prof.univ.dr.ing. Lucian GAVRILĂ, Șef lucrări dr.ing. Luminița GROSU, Șef lucrări dr.ing. Oana-Irina PATRICIU, pentru timpul prețios acordat, pentru sfaturile științifice valoroase cât și pentru îndrumarea competentă și permanentă pe parcursul elaborării și realizării acestei teze de doctorat.

Totodată, aș dori să-i mulțumesc doamnei Lector univ.dr. Dumitra RĂDUCANU pentru incursiunea în domeniul microbiologiei, pentru ajutorul și stricta coordonare în realizarea determinărilor referitoare la calitățile microbiologice ale apelor minerale.

Îi mulțumesc de asemenea, domnului Conf.univ.dr.ing. Narcis BÂRSAN pentru suportul tehnic, deplasările în teren cu laboratorul mobil pentru recoltarea probelor de apă și efectuarea analizelor la sursă.

Adresez calde mulțumiri pentru ajutorul în analizele ICP-MS domnului Dr. ing. Cristian RADU, determinări ce au fost realizate pe baza colaborării științifice dintre Universitatea „Vasile Alecsandri” din Bacău și Administrația Bazinală de Apă Siret Bacău.

Doresc să mulțumesc, în mod special, domnului primar al stațiunii Slănic Moldova, Ec. Gheorghe BACIU, pentru sprijinul oferit în perioada activității mele de cercetare, pentru disponibilitatea și materialele de studiu puse la dispoziție.

În final aș vrea să mulțumesc familiei mele și persoanelor apropiate care m-au susținut cu dragostea și căldura lor și au acceptat toate sacrificiile impuse de implicarea mea în activitățile legate de pregătirea și elaborarea acestei teze.



## CUPRINS

<b>ABREVIERI</b>	7
<b>INDEX FIGURI</b>	8
<b>INDEX TABELE</b>	12
<b>INTRODUCERE – Obiectivele și structura lucrării</b>	19
<b>PARTEA I</b>	
<b>STUDIU BIBLIOGRAFIC</b>	
<b>privind importanța și valorificarea apelor minerale</b>	
<b>1.1. Apele minerale din România – considerații generale</b>	22
1.1.1. Istoric	22
1.1.2. Definiții ale apei minerale și aspecte legislative	24
1.1.3. Clasificarea apelor minerale	26
1.1.4. Modele și concepte utilizate pentru clasificarea științifică a apelor minerale	27
1.1.5. Considerații privind compoziția chimică și potențialul curativ al apelor minerale	29
1.1.6. Tehnici de evaluarea și monitorizare a calității apelor minerale	39
<b>1.2. Apele minerale din Slănic Moldova - Studiu de caz</b>	44
1.2.1. Caracterizarea geografică a stațiunii Slănic Moldova	44
1.2.2. Considerații privind istoricul stațiunii și importanța apelor minerale	46
1.2.2.1. Scurt istoric al stațiunii Slănic Moldova	46
1.2.2.2. Importanța apelor minerale din Slănic Moldova	48
<b>1.3. Aspecte privind - caracteristicile și exploatarea/valorificarea izvoarelor de ape minerale din Slănic Moldova</b>	51
<b>Concluzii</b>	
<b>Partea a II-a</b>	
<b>METODOLOGIA EXPERIMENTALĂ</b>	
<b>aplicată pentru evaluarea caracteristicilor și a posibilităților de exploatare a apelor minerale din zona SLĂNIC MOLDOVA</b>	
<b>2.1. Scop</b>	61
<b>2.2. Obiective generale</b>	61
<b>2.3. Prelevarea și pregătirea probelor</b>	61
2.3.1. Prelevarea probelor de apă de la sursă	61
2.3.2. Transportul probelor	64
2.3.3. Conservarea și păstrarea probelor	65
2.3.4. Pregătirea laboratorului	65
<b>2.4. Analiza microbiologică a apelor minerale</b>	65
2.4.1. Determinarea numărului total de germeni (NTG)	67
2.4.2. Determinarea numărului total de coliformi (CT), coliformi fecali (CF) și număr enterococci/ <i>E. coli</i>	69
2.4.3. Streptococi fecali	72

2.4.4.	Determinarea și numărarea bacteriilor sulfid reducătoare anaerobe / Clostridii	73
2.4.5.	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	75
<b>2.5.</b>	<b>Analiza fizică și chimică a apelor minerale din Slănic Moldova</b>	<b>77</b>
2.5.1.	Determinări la sursă	77
2.5.1.1.	Debitul izvoarelor	77
2.5.1.2.	Determinarea cantității totale de precipitații	77
2.5.1.3.	Determinarea parametrilor fizici și chimici la sursă	78
2.5.2.	Determinarea indicatorilor fizici și chimici ai apelor minerale din Slănic Moldova	79
2.5.2.1.	Determinarea pH-ului	81
2.5.2.2.	Determinarea conductivității	82
2.5.2.3.	Determinarea totalității solidelor dizolvate (TDS)	82
2.5.2.4.	Determinarea salinității	83
2.5.2.5.	Determinarea turbidității	83
2.5.2.6.	Determinarea oxigenului dizolvat	84
2.5.3.	Determinarea parametrilor chimici	85
2.5.3.1.	Determinarea concentrației cationilor și anionilor prin metoda spectrofotometrică, UV-VIS	85
2.5.3.2.	Determinare multielement prin metoda ICP-MS	87
<b>2.6.</b>	<b>Modele utilizate în cadrul studiului pentru caracterizarea și clasificarea apelor minerale de la Slănic Moldova</b>	<b>90</b>
2.6.1.	Modelul Piper	90
2.6.2.	Modelul Stuyfzand	91
<b>2.7.</b>	<b>Programe utilizate pentru prelucrarea datelor experimentale</b>	<b>95</b>
	<b>PARTEA a III-a</b>	
	<b>APELE MINERALE DIN ZONA SLĂNIC MOLDOVA</b>	
	<b>Studiu de caz - evaluarea caracteristicilor și a posibilităților de exploatare/valorificare</b>	<b>96</b>
<b>3.1.</b>	<b>Scop</b>	<b>98</b>
<b>3.2.</b>	<b>Obiective generale</b>	<b>99</b>
<b>3.3.</b>	<b>Analiza microbiologică a apelor minerale</b>	<b>99</b>
3.3.1.	Determinarea numărului total de germeni (NTG)	101
3.3.2.	Determinare numărului total de coliformi (CT), coliformi fecali (CF) și enterococi / <i>E. coli</i>	105
3.3.3.	Detectare și numărare streptococi fecali (SF)	108
3.3.4.	Detectare și numărare bacterii sulfito-reducătoare anaerobe / clostridii	110
3.3.5.	Detectare și numărare <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	112
<b>3.4.</b>	<b>Analiza indicatorilor fizici și chimici ai apelor minerale</b>	<b>115</b>
3.4.1.	Determinarea cantității totale de precipitații	115

<b>3.5.</b>	<b>Determinarea sezonieră a indicatorilor fizici și chimici ai apelor minerale</b>	116
3.5.1.	Debitul izvoarelor	117
3.5.2.	Determinarea pH-ului	118
3.5.3.	Determinarea conductivității	119
3.5.4.	Determinarea totalității solidelor dizolvate (TDS)	119
3.5.5.	Determinarea salinității	120
3.5.6.	Determinarea turbidității	120
3.5.7.	Determinarea oxigenului dizolvat	121
<b>3.6.</b>	<b>Monitorizarea parametrilor fizici și chimici pentru probele stocate</b>	122
3.6.1.	Izvorul 1 bis	122
3.6.1.1.	Indicatori fizici	122
3.6.1.2.	Indicatori chimici	125
3.6.2.	Izvorul 5	127
3.6.2.1.	Indicatori fizici	127
3.6.2.2.	Indicatori chimici	130
3.6.3.	Izvorul 10	132
3.6.3.1.	Indicatori fizici	132
3.6.3.2.	Indicatori chimici	135
3.6.4.	Izvorul 14	136
3.6.4.1.	Indicatori fizici	136
3.6.4.2.	Indicatori chimici	139
3.6.5.	Izvorul 15	140
3.6.5.1.	Indicatori fizici	140
3.6.5.2.	Indicatori chimici	143
3.6.6.	Izvorul Sonda 2	144
3.6.6.1.	Indicatori fizici	144
3.6.6.2.	Indicatori chimici	147
3.6.7.	Izvorul Sfântul Spiridon	148
3.6.7.1.	Indicatori fizici	148
3.6.7.2.	Indicatori chimici	150
3.6.8.	WaterShed - Program pentru clasificarea apelor	152
<b>3.7.</b>	<b>Rezultate și discuții privind evoluția, în timp, a calității apelor minerale luate în studiu: la sursă și după ambalare și stocare</b>	155
3.7.1.	Analiza comparată a datelor privind evoluția în timp (1933-2021) a conținutului în elemente majoritare pentru apele minerale luate în studiu	155
3.7.1.1.	Variația conținutului principalilor cationi	156
3.7.1.2.	Variația conținutului principalilor anioni	160
3.7.1.3.	Variația conținutului substanțelor libere	163
3.7.2.	Evoluția calității apelor minerale luate în studiu - după ambalare și stocare (12 luni)	164
<b>3.8.</b>	<b>Concluzii</b>	171

<b>CONCLUZII GENERALE ȘI PERSPECTIVE</b>	177
<b>DISEMINAREA ȘI VALORIFICAREA REZULTATELOR ORIGINALE</b>	182
<b>ANEXE</b>	184
<b>Anexa 1</b>	184
<b>Anexa 2</b>	186
<b>Anexa 3</b>	190
<b>Anexa 4</b>	200
<b>Anexa 5</b>	204
<b>Anexa 6</b>	206
<b>Anexa 7</b>	208
<b>Anexa 8</b>	228
<b>Anexa 9</b>	231
<b>BIBLIOGRAFIE</b>	238

*\*În rezumatul tezei se prezintă o parte din rezultatele cercetărilor experimentale proprii, concluziile generale și o bibliografie selectivă. Numerotarea capitolelor, subcapitolelor, tabelelor, figurilor din prezentul rezumat este identică numerotării din teza de doctorat.*



## INTRODUCERE

*„Apa nu este un bun comercial oarecare, ci un patrimoniu care trebuie protejat, apărat și tratat ca atare”*

Art. 1, Directiva 2000/60/CE

Există diferite categorii de ape destinate consumului uman precum apele minerale naturale și apele de izvor.

Apele minerale naturale se pot diferenția de apa potabilă obișnuită prin puritatea lor la sursă și nivelul constant de minerale. Apele de izvor sunt destinate consumului uman în stare naturală și sunt îmbuteliate la sursă.

Apa minerală naturală este o resursă regenerabilă a cărei durabilitate necesită un management strict. Respectarea surselor, grija de a păstra calitatea și puritatea apei și protejarea echilibrul ecosistemelor locale sunt cu atât mai importante cu cât apa minerală naturală este un produs care face parte din identitate teritorială și din istoria unei regiuni.

Stațiunea balneoclimaterică Slănic Moldova, situată pe depozite de gresie de Kliwa sau Tisești, într-o depresiune înconjurată de păduri de conifere și foioase, supranumită și „Perla a Moldovei” se remarcă printr-un potențial extrem de valoros de ape minerale. Izvoarele de ape minerale din această zonă, descoperite începând cu anul 1801, foarte curând au atras atenția a numeroși oameni de știință atât prin originalitatea compoziției cât și prin potențialul curativ, fiind medaliată cu aur la prestigioase expoziții internaționale de balneologie (1833-Expoziția din Viena; 1894-București; 1900-Expoziția universală din Paris etc.).

Dorim ca prezentul studiu să reprezinte un imbold pentru realizarea de cercetări mai aprofundate și în același timp să atragă atenția asupra importanței investițiilor durabile în acest domeniu în vederea sporirii semnificative a gradului de valorificare a acestei prețioase resurse.

### **Obiectivele și structura lucrării**

Obiectivul principal al lucrării *Studiu privind calitatea, importanța și posibilitățile de valorificare a apelor minerale din zona Slănic Moldova* îl reprezintă colectarea de date experimentale noi privind caracteristicile apelor minerale din Slănic Moldova, date care să permită fundamentarea propunerii privind extinderea valorificării acestor ape din perspectiva îmbutelierii și stocării pentru o perioadă mai îndelungată de timp.

În acest context planul de lucru al prezentului studiu vizează:

- analiza comparată a datelor din literatură privind apele minerale din zona Slănic Moldova și completarea/actualizarea acestora;

- monitorizarea caracteristicilor fizice, chimice și microbiologice ale apelor minerale de la izvoarele luate în studiu (1 bis, 5, 6, 10, 14, 15, Sonda 2, Sfântul Spiridon și Cascada) și identificarea factorilor de risc care conduc la modificări ale calității acestora în diferite condiții de stocare;

- utilizarea de metode experimentale prietenoase cu mediul, care să necesite un consum redus de materiale, timp și energie;

- propunerea unor direcții de acțiune pe baza analizei detaliate a datelor experimentale obținute și a comparației cu cele din literatura de specialitate.

În concordanță cu obiectivele propuse, lucrarea ce se extinde pe 256 de pagini și include 170 de tabele, 133 de figuri, 9 anexe și 270 referințe bibliografice este structurată astfel:

- Partea I, intitulată: *Studiu bibliografic privind importanța și valorificarea apelor minerale*, este dedicată analizei critice a datelor din literatura de specialitate privind istoricul, aspectele legislative și caracteristicile generale ale apelor minerale din țara noastră, cu referire la importanța și potențialul curativ al apelor minerale de la Slănic Moldova (studiu de caz).

- În partea a II-a sunt descrise metodele de lucru și mijloacele utilizate, conform planului experimental (determinări sezoniere, la sursă și după ambalare și stocare pe o perioadă de un an în recipiente de sticlă și plastic), în vederea evaluării caracteristicilor microbiologice, fizice și chimice ale apelor minerale din Slănic Moldova de la șapte izvoare, considerate reprezentative: 1 bis, 5, 10, 14, 15, Sonda 2 și Sfântul Spiridon. De asemenea, sunt prezentate modelele și metodele matematice utilizate pentru clasificarea acestor ape minerale precum și programele utilizate pentru prelucrarea datelor experimentale.

- Partea a III-a a tezei este consacrată analizei și interpretării rezultatelor experimentale privind evoluția caracteristicilor fizice, chimice și microbiologice ale apelor minerale de la cele șapte izvoare luate în studiu, respectiv, evaluării posibilității de îmbuteliere sau de stocare a lor pentru o perioadă de un an în recipiente de sticlă și plastic pentru utilizarea lor în scop terapeutic sau pentru consumul de masă. Această parte include de asemenea, o analiză comparată a evoluției în timp a calității acestor ape minerale (1933-2021), precum și prezentarea unei aplicații, *WaterShed*, compatibilă cu sistemul Android, ce permite clasificarea izvoarelor de apă minerală din Slănic Moldova după compoziția chimică.

În încheierea prezentei lucrări sunt formulate concluziile generale desprinse și perspectivele generate de întreaga activitate de cercetare realizată.

# PARTEA I

## STUDIUL BIBLIOGRAFIC

### privind importanța și valorificarea apelor minerale

#### 1.1. Apele minerale din România – considerații generale

##### 1.1.1. Istoric

După cum se menționează în lucrări de referință<sup>1,2,3,4,5,6,7</sup> apele minerale din țara noastră și-au câștigat o reputație binemeritată datorită calității și beneficiilor pentru sănătate.

Populare încă din cele mai vechi timpuri, și în România, la fel ca pretutindeni în Europa, primele exploatare de ape minerale datează de pe vremea romanilor, iar una dintre lucrările de sinteză, în care au fost prezentate analizele fizico-chimice a 70 de izvoare și efectelor lor terapeutice, se referă la apele din Transilvania, a fost publicată la Viena, în anul 1773, de către medicul brașovean Lukas Wagner<sup>8</sup>.

Îmbutelierea și comercializarea apelor minerale naturale a început în Europa la mijlocul secolului al XVI-lea cu apă minerală de la Spa (Belgia), Vichy (Franța), Ferrarelle (Italia) și Apollinaris (Germania), iar în România, prima instalație de îmbuteliere este pusă în funcțiune în anul 1806 la Borsec, de către Anton Zimmenthausen, consilier municipal la Viena<sup>9</sup>.

Primele reglementări privind exploatarea și comercializarea apelor minerale, care alături de cele germane au stat la baza legislației europene actuale, datează din vremea lui Ludovic al XVIII-lea, care a impus prin decretul regal din 18 iulie 1823, ca exploatarea să fie autorizată de Ministrul de Interne și această autorizare să fie însoțită de o analiză fizico-chimică a apei, cu avizul Academiei Regale de Medicină<sup>10</sup>.

În aceeași perioadă, apele minerale au atras atenția chimiștilor atașați noilor instituții științifice precum Societatea Regală din Londra și Academia Regală de Știință din Paris. Analizele apelor minerale au contribuit la dezvoltarea indicatorilor de culoare, la elaborarea unei noi teorii a sărurilor și la respingerea ideilor aristotelice conform cărora aerul este o singură

---

<sup>1</sup> Saabner-Tuduri, Al., *Apele minerale și stațiunile climatice din România*, Editia II-a, Tipografia Gutenberg, București, 1906, 646;

<sup>2</sup> Țeposu, E., Pușcariu, V., *România balneară și turistică*, Editura Cartea Românească, București, 1935;

<sup>3</sup> Pricăjan, A., *Apele minerale și termale din România*, Editura Tehnică București, 1972;

<sup>4</sup> Pricăjan, A., Airinei, Șt., *Bogăția hidrominerală balneară din România*, Editura Științifică și Enciclopedică, București, 1981;

<sup>5</sup> Pascu, M.R., *Apele subterane din România*, Editura Tehnică, București, 1983, 412;

<sup>6</sup> Bandrabur *et al.*, Harta apelor minerale și termale din România, *Atlasul Geologic*, Institutul de Geologie și Geofizică, București, 1984;

<sup>7</sup> Enciu, P., Feru, A., Mitrofan, H., Oraseanu, I., Palcu, M., Tenu, A., A brief history of Romanian hydrogeology, in: *History of Hydrogeology*, 1st ed. (Editors: Howden, N., Mather, J.R.), Taylor & Francis Group, LLC, Boca Raton (FL), 2013, 229-242;

<sup>8</sup> Sărac, E.C., Din istoriografia balneologiei la români în secolele XVIII – XIX, *Transilvania 4-5*, 2016, 111-115;

<sup>9</sup> Feru, A., *Ghidul apelor minerale naturale*, Editura Novis SRL, Cluj Napoca, 2012;

<sup>10</sup> *Guidelines for the safety assessment of natural mineral waters*, French Food Safety Agency, 2008, <https://www.anses.fr/en/system/files/EAUX-Ra-EauxMineralesEN.pdf>;

substanță și că apa poate fi transformată în pământ. Astfel, apele minerale par a fi un exemplu salutar al colaborării timpurii a chimiștilor cu medicii și al științei în general cu medicina<sup>11</sup>.

În secolul al XIX-lea, marile orașe europene au introdus canalizarea și apa curentă a devenit mai răspândită. Concomitent, descoperirea apei poluate, despre care se credea că provoacă febra tifoidă și holeră, a dus la dezvoltarea comerțului cu apă minerală îmbuteliată la sfârșitul secolului al XIX-lea. După cel de-al Doilea Război Mondial, vânzările de apă minerală au fost stimulate de publicitate și firmele de profil au înregistrat o creștere accentuată a veniturilor.

În octombrie 1968, compania franceză de apă minerală îmbuteliată Société Générale des Eaux Minérales de Vittel a introdus pentru prima dată pe piața franceză butelii din PVC pentru ambalarea apei minerale<sup>12</sup>. A fost un succes instantaneu, copiat rapid de principalii săi concurenți. Un exemplu în acest sens îl reprezintă Nestlé, care a devenit, în 2008, cel mai mare producător mondial de apă îmbuteliată, iar în 2015 firma deținea 52 de mărci diferite de apă, printre care se numără Contrex, Vittel și Perrier<sup>13</sup>.

În anul 2009, la nivel mondial, se ajunge la un consum de 195 miliarde litri, din care apele de masă și cele de izvor reprezintă majoritatea. Europa rămâne însă atașată tradiției de a bea ape minerale naturale. Din totalul de 58 de miliarde litri de apă îmbuteliată în același an, peste 40 de miliarde (cca. 70 %) revin apelor minerale naturale<sup>14</sup>.

**Tabelul 1.1. Evoluția producției și consumului de ape minerale din România în perioada 2010-2020<sup>15</sup>**

Ape minerale	U.M.	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020
Producție	Mil.	1006	897	883	898	960	998	1050	1095	1100	1150	1250
Consum	Litri	46,6	44,6	43,9	45,8	46,3	45,5	47,2	46,8	45,9	51,2	52,8

În anul 2018 România se afla pe locul 10, în Uniunea Europeană, la consumul de apă îmbuteliată, unde cea mai consumată apă (82 % din consum) este apa minerală naturală, urmată de apa de izvor și apoi de apa de masă. Datele Federației Europene a Apelor Îmbuteliate (EFBW) arată că, consumul de apă îmbuteliată din România (106 L per capita) este aproape de media de la nivelul Uniunii Europene (119 L per capita). Italia a înregistrat cel mai mare consum (199 L per capita), urmată de Germania (174 L per capita) și de Ungaria (137 L per capita). Țările cu cel mai ridicat consum de cafea, au cel mai redus consum de apă îmbuteliată: Danemarca (21 L per capita), Suedia (19 L per capita), Finlanda (17 L per capita)<sup>16</sup>.

<sup>11</sup> Bycroft, M., Iatrochemistry and the evaluation of mineral waters in France, 1600-1750, *Bulletin of the History of Medicine*, 2017, **21** (2), 303-330;

<sup>12</sup> Marty, N., The True Revolution of 1968: Mineral Water Trade and the Early Proliferation of Plastic, 1960s-1970s, *Business History Review*, 2020, **94** (3), 483-505, <https://doi.org/10.1017/S0007680520000549>;

<sup>13</sup> Raport privind investigația sectorială pe piața exploatareii resurselor de ape minerale naturale din România, declanșată prin Ordinul Președintelui Consiliului Concurenței nr. 177/29.02.2016;

[http://www.consiliulconcurenței.ro/wpcontent/uploads/2020/01/raport\\_final\\_site\\_sectoriala\\_ape\\_minerale.pdf](http://www.consiliulconcurenței.ro/wpcontent/uploads/2020/01/raport_final_site_sectoriala_ape_minerale.pdf);

<sup>14</sup> Feru, A., *Ghidul apelor minerale naturale*, Editura Novis SRL, Cluj Napoca, 2012;

<sup>15</sup> *Strategia Societății Naționale a apelor minerale S.A. 2016-2020*;

<sup>16</sup> Ziarul Financiar: <https://www.zf.ro/companii/romania-se-afla-pe-locul-10-in-uniunea-europeana-la-consumul-de-apa-imbuteliat-la-nivelul-ue-cea-mai-consumata-apa-este-cea-minerala-naturala-82-din-consum-urmata-de-apa-de-izvor-si-de-apa-de-masa-18619647>, 30.11.2021;

În prezent, având în vedere impactul negativ asupra mediului înregistrat ca urmare a consumului crescut de apă îmbuteliată (cheltuieli energetice tot mai mari pentru producția de recipiente sau tratarea deșeurilor de plastic odată folosite, cantități mari de CO<sub>2</sub> generate de transport etc.), numeroase state militează pentru consumul apei de la robinet, companiile publice de alimentare cu apă fiind obligate prin lege să ofere apă de calitate controlată<sup>17</sup>.

În ceea ce privește măsurile de protecție a mediului trebuie menționate, *Obiectivele de dezvoltare durabilă (ODD)* și țintele corespunzătoare pentru 2030 care au fost adoptate de liderii mondiali la summitul istoric al ONU din 2015. Agenda 2030, adoptată pentru a realiza un viitor mai bun și durabil pentru toți, încearcă să gestioneze provocările majore cu care ne confruntăm, recunoscând că eradicarea sărăciei necesită strategii care pot lucra la creșterea economică prin asigurarea protecției mediului și gestionarea unei serii de nevoi sociale, inclusiv sănătatea, educația și egalitatea de gen. Cele 17 ODD-uri și țintele aferente ale sale au fost concepute pentru a fi monitorizate printr-un set de indicatori globali adoptați împreună cu Agenda 2030. Pentru o dezvoltare durabilă sectorul apelor minerale stabilește obiective măsurabile în diferite domenii de acțiune: ambalare, energie, amprentă de carbon, utilizarea rațională a resurselor naturale de apă, mobilitate durabilă sau protecția biodiversității<sup>18</sup>.

## 1.2. Apele minerale din Slănic Moldova - Studiu de caz

### 1.2.1. Caracterizarea geografică a stațiunii Slănic Moldova

*Așezare* - Slănic Moldova este situat la 18 km de Tg. Ocna, în partea de SV a județului Bacău, pe valea pârâului Slănic, într-o depresiune înconjurată de păduri de conifere și foioase, la o altitudine de 530 m, 26°37' longitudine estică și 46°17' latitudine nordică. Pârâul Slănic, cu o lungime de 25 km, izvorăște de pe muntele Șandru Mare și coboară o diferență de nivel de 500 m până la vărsarea sa în râul Trotuș în localitatea vecină, Tg. Ocna.

Principalele culmi muntoase care despart Valea Slănicului la nord de Valea Doftenei și la sud de Valea Oituzului sunt culmile Dobru, Cerbu și Pufu. La nord, pe partea stângă a Văii Slănicului se află muntele Pufu (1047 m), după care se întinde Coama Cheșcheșului urmată de muntele Șandru Mare (1640 m). Pe partea dreaptă a Văii Slănicului se ridică vârful Cernica (996 m), Cerbu (886 m), Păltiniș (1015 m) și muntele Dobru (832 m). În spatele vârfului Pufu se ridică munții Nemira Mică (1642 m) și Nemira Mare (1649 m)<sup>19</sup>.

Principala cale de comunicație a orașului este drumul național secundar DN 12B, care traversează localitatea de-a lungul cursului pârâului Slănic și care face legătura cu DN 12A Miercurea Ciuc-Onești în orașul Tg. Ocna. DN 12B se continuă în partea de sud-vest a orașului cu drumul județean DJ 116A care traversează munții spre localitatea Poiana Sărată din comuna Oituz și face legătura cu drumul DN 11 Onești-Brașov (Figura 1.2.).

<sup>17</sup> Maraver, F., Aguas minerales envasadas: Historia, *Medicina Naturista*, 2019, **13**, 50-55;

<sup>18</sup> Apollonia, M., Schiltz, F., Measuring sustainable development goals performance: How to monitor policy action in the 2030 Agenda implementation?, *Ecological Economics*, 2019, **164**, 106373, <https://doi.org/10.1016/j.ecolecon.2019.106373>;

<sup>19</sup> Stoica, C., *Enciclopedia Văii Trotușului*, Ediția I, Editura Magic Print, Onești, 2008;



Figura 1.2. Harta administrativă a orașului Slănic Moldova<sup>20</sup>

## 1.2.2. Considerații privind istoricul stațiunii și importanța apelor minerale

### 1.2.2.2. Importanța apelor minerale din Slănic Moldova

Apele minerale de la Slănic Moldova au atras numeroși oameni de știință de-a lungul timpului atât prin originalitatea compoziției lor cât mai ales prin modul de valorificare.

Primele cercetări au fost începute pe la 1833 de Zota și Abrahamzzi și continuate în 1846 de dr. Vârnab împreună cu farmacistul Pavlovici<sup>21</sup>, rezultate ce au fost publicate în 1851 de dr. Anastasie Fătu<sup>22</sup>. Cercetările au fost continuate dr. S. Konya<sup>23</sup> în anul 1879 și publicate în 1887 într-un volum intitulat „Băile de la Slănic”. Într-un raport al dr. C. Istrati, asupra inspecțiunii făcută stabilimentelor balneare din țară și prezentat directorului general al serviciului sanitar, publicat în Monitorul Oficial din mai 1888, apele de la Slanic încep a fi exploatate în sticle de dr. Konya de la Iași, care a umplut 8000 de sticle în anul 1887<sup>24</sup>.

În anul 1912, dr. G. Băltăceanu publică un studiu clinic și experimental despre „Apele minerale de la Slănic Moldova, Acțiunea lor asupra secreției gastrice și biliare”<sup>25</sup> urmat de memoriu prezentat pentru abilitarea ca docent de clinică terapeutică la Facultatea de Medicină din București în 1919<sup>26</sup>.

Între anii 1930-1933, prof. dr. Corneliu Șumuleanu împreună cu ing. chimist M. Botezatu și A. Gheorghiu, realizează o analiză detaliată a calităților fizico-chimice ale apelor de la Slănic, care includ măsurători de temperatură, debit, densitate, pH, alcalinitate,

<sup>20</sup> <http://primariaslanicmoldova.ro>, accesat 25.11.2019;

<sup>21</sup> Stoica, C., *Slănic Moldova „Perla” Carpaților Orientali*, Editura Magic Print, Onești, 2021;

<sup>22</sup> Fătu, A., Băile de la Slănic Moldova, Stagiunea anului 1910, *Viața Românească*, anul IV, XVIII, 1910;

<sup>23</sup> Konya, S., *Apele de la Slănic, Critica recentelor analize chimice asupra izvoarelor minerale No. I și No. III de la Slănic (Moldova)*, Tipo-Litografia H. Goldner, Iași, 1895;

<sup>24</sup> Istrati, C., Raport asupra inspecțiunii făcută stabilimentelor balneare din țară, *Monitorul Oficial*, vineri, 6 (18) mai, 1888;

<sup>25</sup> Băltăceanu, G.: *Apele minerale de la Slănic Moldova, Acțiunea lor asupra secreției gastrice și biliare* (Studiu clinic și experimental), Institutul de Arte Grafice „Universala”, București, 1912;

<sup>26</sup> Băltăceanu, G., *Tratamentul ulcerului simplu și stomacului prin Slănic Nr. 3*, Memoriu prezentat pentru abilitarea ca docent de clinică terapeutică la Facultatea de Medicină din București, Editura Universală-Iancu Ionescu, București, 1919;

rezistivitate, conductivitate, radioactivitate cât și principalii constituenți chimici ai acestor ape (Anexa 3, Tabelele 1 și 2), în lucrarea „Analiza chimică a apelor minerale de la Slănic”<sup>27</sup>.

După cum rezultă din Anexa 3, Tabelul 3, lucrarea apărută la Editura Medicală în 1965<sup>28</sup>, sub coordonarea dr. S. Ștefănescu, directorul direcției balneo-climaterice din 1965, ca rezultat al cercetărilor din perioada 1951-1961, a colectivului format din: dr. E. Berlescu, dr. T. Chioreanu, dr. E. Cociășu, dr. A. Dene, prof. Tr. Dinculescu, dr. S. Ștefănescu și dr. I. Tătaru, conține atât date științifice noi cât și orientări în interpretarea fiziopatologică a diverselor afecțiuni care beneficiază de terapie nespecifică.

Apele minerale de la Slănic Moldova sunt incluse în principalele dicționare<sup>29</sup> și enciclopedii<sup>30</sup> de balneologie publicate în România în perioada 1980-2000, după studii ale efectelor curative ale acestor ape, efectuate de dr. Elena Berlescu sau Constantin Stoicescu<sup>31</sup>.

Date experimentale noi legate de compoziția apelor minerale de la Slănic Moldova sunt publicate în 1981 de Yolanda Nicoară și Romulus Busnea în lucrarea „Slănic Moldova - Mic îndreptar turistic”<sup>32</sup> (Anexa 3, Tabelul 4).

Compoziția apelor minerale de la Slănic Moldova s-a aflat în continuare în atenția cercetătorilor care au completat și actualizat datele științifice (2006, Anexa 3, Tabelul 5), a autorităților naționale și locale (2013 / Anexa 3, Tabelul 6; 2019-2020 / Anexa 3, Tabelul 8 - Institutul Național de Recuperare, Medicină Fizică și Balneologie; 2018 / Anexa 3, Tabelul 7 - Raport Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Ecologie Industrială, la comanda UAT Slănic Moldova, contract nr. 2409/06.03.2018, S.C. GEO-LINE SRL).

Slănic Moldova este situat pe depozite de gresie de Kliwa sau Tisești, rezultate în urma cimentării nisipurilor de pe plajele mării, care în vremuri terțiare se află în continuă retragere. Din punct de vedere petrografic, gresia de Kliwa este considerată un cuarț-arenit având peste 80 % fracție arenitică, cu o structură masivă în pături groase de 10-20 cm până la 50-80 cm grosime, sau cu o laminare plană paralelă în straturi decimetrice<sup>33</sup>.

Aceste straturi de gresie alternează cu straturi subțiri de șisturi disodilice, bogate în substanțe organice, săruri minerale și elemente ca sulful etc., în care se păstrează urme de pești fosili. Mălurile sapropelice de la țărmul mării s-au transformat sub influența presiunii și a temperaturii din scoarța terestră în șisturi bogate în substanțe bituminoase, de culoare cenușiu-negricioasă, formate prin consolidarea și slaba incarbonizare a nămolului sapropelic. Ambele formații aparțin Oligocenului, bogat în izvoare saline și feruginoase<sup>231</sup>.

În zona izvoarelor Slănicului, întâlnim o altă formațiune mai veche, reprezentând ca vârstă, Eocenul: gresia de Uzu sau Tarcău, în straturi groase și dure, alcătuint mai ales masivul Șandru Mare. Această gresie este constituită din roci sedimentare marnoase și argiloase

<sup>27</sup> Șumuleanu, C., Botezatu, M., Gheorgiu, A., *Analiza chimică a apelor minerale de la Slănic (Jud. Bacău)*, Tipografia „Cultura”, București, **1933**;

<sup>28</sup> Berlescu, E., Chioreanu, T., Cociășu, E., Dene, A., Dinculescu, Tr., Ștefănescu, S., Tătaru, I., *Îndreptar pentru trimiteri la cura balneo-climaterică*, Editura Medicală, București, **1965**, 28-41, 172-173;

<sup>29</sup> Berlescu, E., *Dicționar enciclopedic medical de balneoclimatologie*, Editura Științifică și Enciclopedică, București, **1982**;

<sup>30</sup> Berlescu, E., *Mică enciclopedie de balneologie a României*, Editura All, București, **1996**, 197-199;

<sup>31</sup> Stoicescu, C., *Farmacodinamica apelor minerale de cură internă din România*, Editura Academiei Republicii Socialiste România, București, **1982**, 18-19;

<sup>32</sup> Nicoară, Y., Busnea, R., *Slănic-Moldova - Mic îndreptar turistic*, Editura Sport-Turism, București, **1981**, 136-137;

<sup>33</sup> Sircu, R.E., *Studiul hidrogeochimic al apelor minerale din Carpații Orientali, cu privire specială asupra zonei Slănic Moldova*, Universitatea „Alexandru I. Cuza”, Iași, **2006**;

bituminoase, de culoare cenușiu-negricioasă, formate prin consolidarea și slaba incarbonizare a nămolului sapropelic, șisturi disodilice.

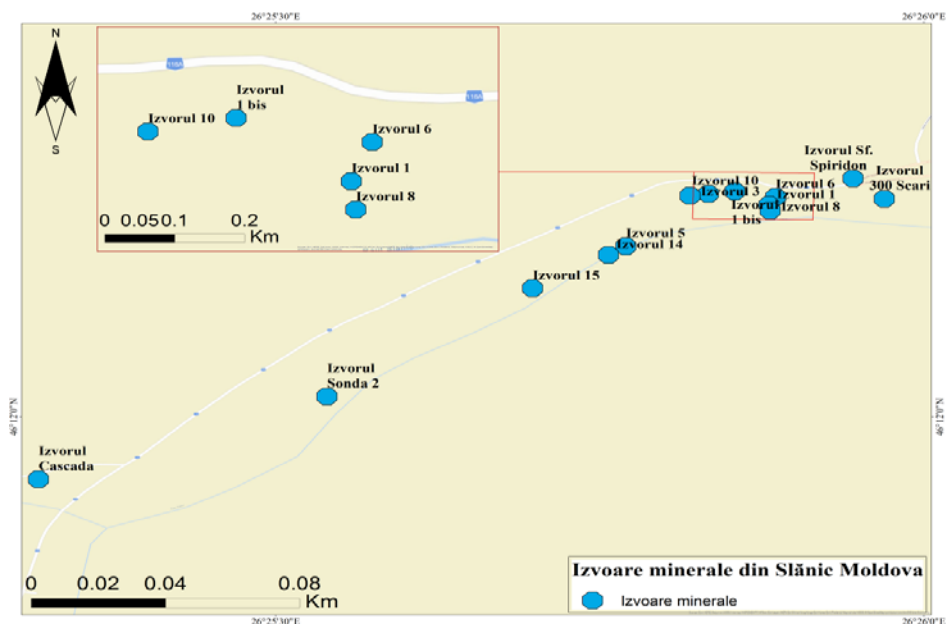
Izvoarele minerale provin din apele ploilor și din topirea zăpezilor de pe munții Pufu și piciorul Dobrului, care se scurg din vârful celor doi munți în Valea Slănicului, printre straturile de gresie și cele de șisturi. Îmbogățindu-se cu dioxid de carbon care se emană prin crăpăturile scoarței pământului, ele dizolvă în drumul lor sărurile minerale aflate în roci<sup>34</sup>.

În Valea Slănicului există peste 20 de izvoare de ape minerale. Ele sunt răspândite pe o distanță de aproximativ 2 km, de la confluența Slănicului cu Slănicelul (550 m altitudine) și până la confluența Slănicului cu pâraiașul Scărișoara, grupate câte 3-4 sau izolate la distanță de 50-150 m unele de altele. Cele mai multe dintre izvoare sunt situate pe malul drept al apei.

Apele minerale de la Slănic, au compoziții și concentrații variate, fiind în general carbogazoase, cloruro-sodice, bicarbonate, puțin sulfuroase, atermale, cu o mineralizare care ajunge până la 252,45 g/kg.

Zăcămintul hidrotermal Slănic Moldova a fost deschis și exploatat prin **26** de surse hidrotermale (Figura 1.3.) din care **18 izvoare și 8 foraje** utilizate atât în cura internă cât și externă:

- Izvoare: 1, 1 bis, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10, 11 (Mofeta), 12, 13, 16, 17, 18, 300 scări, Sf. Spiridon;
- Sonde: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 703 (izvorul 14), 704 (izvorul 15);



**Figura 1.3.** Localizarea geografică a izvoarelor de ape minerale

<sup>34</sup> Busnea, R.D., *Povestea unui colț de rai, Slănic Moldova*, Editura Magic Print, Onești, 2013, 15-21;



# **Partea a II-a**

## **METODOLOGIA EXPERIMENTALĂ**

### **aplicată pentru evaluarea caracteristicilor și a posibilităților de exploatare a apelor minerale din zona Slănic Moldova**

#### **2.1. Scop**

În partea a II-a sunt descrise metodele și mijloacele utilizate pentru monitorizarea calității apelor izvoarelor: 1 bis, 5, 6, 10, 14, 15, Sonda 2, Sfântul Spiridon și Cascada, în vederea evaluării caracteristicilor fizice, chimice și microbiologice ale apei, pentru utilizarea lor în scop terapeutic sau pentru consumul de masă, având în vedere posibilități de îmbuteliere sau de stocare a lor pentru o perioadă de un an. Monitorizarea izvoarelor de ape minerale din stațiunea balneo-climaterică Slănic Moldova se efectuează în concordanță cu condițiile de sănătate umană și cu cele ecologice.

Au fost alese pentru studiu izvoarele 1 bis, 5, 10, 14, 15, Sonda 2 și Sfântul Spiridon deoarece conform studiilor efectuate și direcțiilor de dezvoltare ale stațiunii au utilizare terapeutică, sunt accesibile publicului larg și prezintă un debit relativ constant. De asemenea, rezultatele determinărilor preliminare<sup>35</sup> efectuate în prima parte a studiului ne indică faptul că ar putea prezenta un potențial pentru stocare temporară sau îmbuteliere.

#### **2.3. Prelevarea și pregătirea probelor**

##### **2.3.1. Prelevarea probelor de apă de la sursă**

###### ***Selectarea locurilor de unde se prelevează probele***

Apele minerale au fost prelevate la locul de exploatare al izvoarelor, acolo unde a fost permis accesul către acvifer. Izvoarele de la Slănic Moldova sunt protejate de intrarea în contact cu apele de suprafață. Foraje de sondă aduc apa la suprafață pentru izvoarele 6, 14, 15, Sonda 2 și Cascada. Apele izvoarelor 1 bis și 10 ies la suprafață dintr-un bazin de acumulare, iar Sf. Spiridon și izvorul 5, provin dintr-un sistem acvifer subteran superior, influențat de factori externi: precipitații, activități antropice.

Hărțile zonei studiate au fost realizate cu ajutorul unei aplicații proprii pentru sistemele Android special creată pentru identificarea, clasificarea și localizarea izvoarelor de ape minerale: *WaterShed*.

---

<sup>35</sup> Misăilă, L., Bârsan, N., Nedeff, F.M., Răducanu, D., Grosu, L., Patriciu O.I., Gavrilă, L., Finaru, A.L., Quality assessment of Slanic-Moldova mineral waters stored in reusable bottles, *Scientific Study & Research - Chemistry & Chemical Engineering, Biotechnology, Food Industry*, 2020, **21** (2), 253-262;

### ***Materiale necesare***

Probele de apă au fost recoltate în recipiente confecționate din: sticlă și tereftalat de polietilena (PET). Pentru studiul preliminar al apelor minerale s-au utilizat recipiente din plastic (PET) refolosite. Recipientele utilizate pentru apele minerale stocate pentru o perioadă de maxim 360 de zile prezintă următoarele caracteristici:

- recipientele din sticlă, confecționate din sticlă borosilică LBG 3.3, conform ISO 4796;
- recipientele din plastic (PET), sterile, fără tiosulfat, conform ISO 19458.

### ***Modul de recoltare***

De la fiecare izvor au fost recoltate un număr de 392 de eșantioane (Tabelul 2.1): 196 în recipiente de plastic și 196 în recipiente de sticlă, pentru determinări: sezoniere, la sursă, după 1 zi, 7 zile, 30 de zile, 90 de zile, 180 de zile și 360 de zile; un set pentru determinări fizice și chimice și un set pentru determinări microbiologice (Figurile 2.4. și 2.5.).

***Tabelul 2.1. Planul de conservare și determinare al probelor (ianuarie 2020-ianuarie 2021)***

Nume izvor	Determinări la sursă/2x4 anotimpuri	Determinări fizico-chimice				Determinări microbiologice				Total
		1 zi/7 zile/30 zile/90 zile/180 zile/360 zile				1 zi/7 zile/30 zile/90 zile/180 zile/360 zile				
		Sticlă Frigider 4 °C	Sticlă Temp. camerei 22 °C	PET Frigider 4 °C	PET Temp. camerei 22 °C	Sticlă Frigider 4 °C	Sticlă Temp. camerei 22 °C	PET Frigider 4 °C	PET Temp. camerei 22 °C	
1 bis	8	6	6	6	6	6	6	6	56	
5	8	6	6	6	6	6	6	6	56	
10	8	6	6	6	6	6	6	6	56	
14	8	6	6	6	6	6	6	6	56	
15	8	6	6	6	6	6	6	6	56	
Sf. Spiridon	8	6	6	6	6	6	6	6	56	
Sonda 2	8	6	6	6	6	6	6	6	56	
<b>TOTAL eșantioane</b>	56	42	42	42	42	42	42	42	392	



***Figura 2.4. Pregătirea recipientelor pentru recoltare***



***Figura 2.5. Recoltarea probelor***

## 2.4. Analiza microbiologică a apelor minerale

Pentru a evalua calitatea microbiologică a apelor minerale de la Slănic Moldova s-au făcut determinări privind numărul total de germeni și a indicatorilor de poluare fecaloid-menajeră (Tabelul 2.2.). Au fost analizate 1680 de probe la intervale de 1 zi, 7 zile, 30 de zile, 90 de zile, 180 de zile și 360 de zile, fiecare probă de apă, respectiv diluție zecimală ( $10^{-3}$ ) fiind înșământată în 3 repetiții.

**Tabel 2.2. Indicatori microbiologici determinați**

Nr. crt.	Indicator	Mediu de cultură folosit	Tehnica analitică	Metoda de analiză	Limite admise
1.	Număr total de bacterii mezofile ce se dezvoltă la 22 °C	Peptona cazeina agar	Metoda diluțiilor multiple	SR EN ISO 6222/2004 SR EN ISO 8199/2008	100/mL - după îmbuteliere 20/ mL - la sursă
	Număr total de bacterii mezofile ce se dezvoltă la 37 °C	Peptona cazeina agar	Metoda diluțiilor multiple	SR EN ISO 6222/2004 SR EN ISO 8199/2008	20/mL - după îmbuteliere 5/mL - la sursă
2.	Bacterii coliforme totale	Crom-cult coliformi-agar la 37 °C	Metoda de filtrare prin membrană	SR EN ISO 9308/1-2004 SR EN ISO 8199/2008	absent/250 mL
		Crom-cult coliformi-agar la 44,5 °C	Metoda tuburilor multiple	ISO 9308/2-1990 SR EN ISO 8199/2008	absent/250 mL
3.	Bacterii coliforme fecale	Crom-cult coliformi-agar	Metoda tuburilor multiple	ISO 9308/2-1990 SR EN ISO 8199/2008	absent/250 mL
4.	Bacterii <i>Escherichia coli</i>	CCA la 37 °C	Metoda de filtrare prin membrană	SR EN ISO 9308/1-2004 SR EN ISO 8199/2008	absent/250 mL
		CCA la 44,5 °C	Metoda tuburilor multiple	ISO 9308-1:2015 SR EN ISO 9308-1:2014	absent/250 mL
5.	Streptococi fecali	Slanetz-Bartley agar Bila-esculina-azida-agar	Metoda de filtrare prin membrană	STAS 3001-1991 SR EN ISO 8199/2008	absent/250 mL
6.	Nr. probabil de bacterii anaerobe sulfitoreductoare ( <i>Clostridium perfringens</i> )	Triptonă-cicloseină-sulfit-agar Carne-Ficat	Metoda de filtrare prin membrană	SR EN 26461-2/2002 ASTM D 5916/1996	absent/50 mL
7.	Bacterii <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	Pseudomonas CFC/CN Agar	Metoda de filtrare prin membrană	SR EN 12780-03 SR EN ISO 8199/2008	absent/250 mL

Probele de apă au fost recoltate direct de la sursă în recipiente sterile de 500 mL și aduse în cel mai scurt timp în laborator.

Apa utilizată pentru consumul uman trebuie să fie lipsită de microorganisme, paraziți sau substanțe chimice care, prin număr sau concentrație, pot constitui un potențial pericol pentru sănătatea umană.

La sursă, în mod normal, valorile de referință și nu concentrații maxime permise, conform *H.G. 1020, Art.12*, nu trebuie să depășească 20 unități formatoare de colonii într-un mililitru apă, la o temperatură cuprinsă între 20-22 °C, în 72 de ore, și, respectiv, 5 germeni/mL, la o temperatură de 37 °C, în 24 de ore. Orice apă analizată ce depășește valorile admise (nu se încadrează sub limita stabilită de lege) este considerată improprie consumului uman. Calitatea apei potabile este corespunzătoare abia atunci când valorile stabilite pentru parametrii de calitate sunt în conformitate cu legea în vigoare.

Calitatea microbiologică a apei este deosebit de importantă deoarece existența în exces a bacteriilor în apă poate duce la alterarea potabilității apei și implicit la alterarea calității apei și a proprietăților benefice ale acesteia asupra vieții.



**Figura 2.7.** Pregătirea probelor și modului de lucru în laborator pentru NTG

## **2.5. Analiza fizică și chimică a apelor minerale din Slănic Moldova**

### **2.5.2. Determinarea indicatorilor fizici și chimici ai apelor minerale din Slănic Moldova**

Păstrarea calității apelor minerale de la Slănic Moldova în vederea evaluării posibilităților de îmbuteliere sau depozitare temporară a fost urmărită pe o perioadă de 1 an de zile. În acest interval de timp s-au repetat determinările fizico-chimice după 1 zi, 7 zile, 30 de zile, 90 de zile, 180 de zile și 360 de zile. Caracteristicile apei care descriu proprietățile fizice și chimice au metode specifice de determinare, în ultimul timp standardizate conform normelor internaționale<sup>36</sup>. Determinările s-au efectuat în laboratoarele Școlii Doctorale de la UVABc (Tabelul 2.3.), cu excepția determinării multielement prin ICP-MS, efectuată în cadrul laboratorului Administrației Bazinale de Apă Siret, Bacău.

<sup>36</sup> Colin, F., Quevauviller, Ph., *Monitoring of Water Quality*, Elsevier Science, Oxford, 1998;

**Tabel 2.3. Metode analitice de determinare**

Parametru	Unitate de măsură	Metoda utilizată	Valoarea maximă admisă (CMA) <sup>37</sup>
Temperatura apei	°C	Termometru electric/ senzor de temperatura	Conform stării naturale a apei
pH	-	Electrochimic	Conform stării naturale a apei
Potențial	mV	Electrochimic	Corespunzător mineralizării
Conductibilitate	μS	Electrochimic	Corespunzător mineralizării
TDS	mg/L	Electrochimic	Conform caracteristicilor specifice apei minerale
Salinitate	PSU	Electrochimic	Corespunzător mineralizării
Rezistivitate	Ω/cm	Electrochimic	Corespunzător mineralizării
Oxigen dizolvat	mg/L	Electrochimic	Conform caracteristicilor specifice apei minerale
Turbiditate	FTU/NTU	Colorimetric	≤ 5
IES/ F <sup>-</sup>	mg/L	(Electrod ion – selectiv)/ Spectrofotometric/LCK 323/ Metoda 8029	5,0 * <sup>1)</sup>
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	mg/L	Spectrofotometric/LCK 303/LCK 304	0,5 * <sup>2)</sup>
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/L	Spectrofotometric/LCK 339/Metoda 8192	50
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	mg/L	Spectrofotometric/LCK 341/Metoda 8507	0,1
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/L	Spectrofotometric/LCK 353/Metoda 8051	Conform caracteristicilor specifice apei minerale
Cl <sup>-</sup>	mg/L	Spectrofotometric/LCK 311/ Metoda 8207	Conform caracteristicilor specifice apei minerale
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/L	Volumetric/SR EN ISO 9963/2-2002/ Prin calcul	Conform caracteristicilor specifice apei minerale
CO <sub>2</sub>	mg/L	Spectrofotometric/LCK 388	Conform caracteristicilor specifice apei minerale
°dH/Ca/Mg	mg/L	Spectrofotometric/LCK 327	Conform caracteristicilor specifice apei minerale
Na <sup>+</sup>	mg/L	ICP-MS	Conform caracteristicilor specifice apei minerale
K <sup>+</sup>	mg/L	Spectrofotometric/LCK 228/ ICP-MS	Conform caracteristicilor specifice apei minerale
Mg <sup>2+</sup>	mg/L	Spectrofotometric/LCK 326/ ICP-MS	Conform caracteristicilor specifice apei minerale
Ca <sup>2+</sup>	mg/L	ICP-MS	0,05-0,2
Fe <sup>2+</sup>	mg/L	Spectrofotometric/LCK 321/LCW 021 / ICP-MS	0,3
Al <sup>3+</sup>	mg/L	Spectrofotometric/LCK 301/ ICP-MS	0,05-0,2

<sup>37</sup> H.G. 1020/2005: Norme tehnice de exploatare și comercializare a apelor minerale naturale, modificată și completată prin H.G. nr. 532 din 2 iunie 2010;

Parametru	Unitate de măsură	Metoda utilizată	Valoarea maximă admisă (CMA) <sup>37</sup>
B <sup>38</sup>	mg/L	Spectrofotometric/ Metoda 8015/ ICP-MS	0,1-0,3
Ag <sup>+</sup>	μg/L	Spectrofotometric/LCK 354/ ICP-MS	0,005
Mn <sup>2+</sup>	μg/L	Spectrofotometric/LCW 032/Metoda 8034 / ICP-MS	0,5 · 10 <sup>3</sup>
Cd <sup>2+</sup>	μg/L	Spectrofotometric/LCK 308/ ICP-MS	0,003 · 10 <sup>3</sup>
Pb <sup>2+</sup>	μg/L	Spectrofotometric/LCK 306/ ICP-MS	0,01 · 10 <sup>3</sup>
Ba <sup>2+</sup>	μg/L	Spectrofotometric/Metoda 8014/ ICP-MS	1,0 · 10 <sup>3</sup>
Ni <sup>2+</sup>	μg/L	Spectrofotometric/LCK 337/ ICP-MS	0,02 · 10 <sup>3</sup>
Cu <sup>2+</sup>	μg/L	Spectrofotometric/LCK 529/ ICP-MS	1,0 · 10 <sup>3</sup>
Zn <sup>2+</sup>	μg/L	Spectrofotometric/Metoda 8009 / ICP-MS	5 · 10 <sup>3</sup>
Cr total	μg/L	Spectrofotometric/LCK 100/Metoda 8024 / ICP-MS	0,05 · 10 <sup>3</sup>
Hg	μg/L	ICP-MS	0,001 · 10 <sup>3</sup>
Se	μg/L	ICP-MS	0,01 · 10 <sup>3</sup>
Li	μg/L	ICP-MS	-
Sr	μg/L	ICP-MS	-
Be	μg/L	ICP-MS	-
V	μg/L	ICP-MS	-
Co	μg/L	ICP-MS	-
Ga	μg/L	ICP-MS	-
As	μg/L	ICP-MS	0,01 · 10 <sup>3</sup>
Rb	μg/L	ICP-MS	-
Cs	μg/L	ICP-MS	-
Tl	μg/L	ICP-MS	-
U	μg/L	ICP-MS	-

\*1) Se vor specifica pe etichetă concentrațiile mai mari de 1,5 g/mL; produs nerecomandat sub 7 ani;

\*2) se pot accepta valori până la 5 mg/L dacă se demonstrează originea endogenă a amoniului;



**Figura 2.20.** Multiparametru Thermo Scientific Orion Versa Star Pro



**Figura 2.21.** Determinări de pH

<sup>38</sup> World Health Organization, Boron in Drinking-water, in: *Guidelines for drinking-water quality, 2nd ed. Addendum, Health criteria and other supporting information*, World Health Organization, Geneva, 1998, 2, 294 pages;

### 2.5.3. Determinarea parametrilor chimici

Cei mai importanți ioni (cationi și anioni) provin din sărurile conținute de apele minerale. În majoritatea cazurilor în ape se găsesc cationi de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  și anionii  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$  ș.a. Ceilalți ioni se află în cantități nesemnificative, dar uneori influențează semnificativ proprietățile apei. Aceste substanțe pot fi prezente în apele minerale în diferite concentrații, conferind apei un anumit caracter.

#### 2.5.3.1. Determinarea concentrației cationilor și anionilor prin metoda spectrofotometrică, UV-VIS

O parte dintre ionii prezenți în apele minerale de la Slănic Moldova au fost determinați prin metoda spectrofotometrică<sup>39</sup> UV-VIS, cu ajutorul spectrofotometrului HACH DR3900 (Figura 2.22.).



Figura 2.23. Imagini din timpul determinărilor spectrofotometrice - Laboratorul D006

#### 2.5.3.2. Determinare multielement prin metoda ICP-MS

Spectrometria de masă cu plasmă cuplată inductiv (ICP-MS) este o metodă de determinare a concentrațiilor scăzute de ordinul: ppb = părți per miliard =  $\mu\text{g/L}$  (1 ppm = 1000 ppb) și a concentrațiilor ultra-scăzute de elemente: ppt = părți per trilion =  $\text{ng/L}$ . Elementele atomice sunt conduse printr-o sursă de plasmă unde se ionizează, după care acești ioni sunt sortați în funcție de masa lor. Tehnica ICP-MS prezintă următoarele avantaje: limite de detecție extrem de scăzute, viteză, precizie și sensibilitate mare, posibilități de detecție a compoziției izotopice a elementelor<sup>40</sup>.

<sup>39</sup> Zhang, X., Fang Y., Zhao Y., A Portable Spectrophotometer for Water Quality Analysis, *Sensors & Transducers*, **2013**, **148** (1), 47-51;

<sup>40</sup> Wilschefski, S.C., Baxter, M.R., Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, Introduction to Analytical Aspects, *The Clinical Biochemist Reviews*, **2019**, **40** (3), 115-133, doi:10.33176/AACB-19-00024;



**Figura 2.24.** Spectrometru de masă cu plasmă cuplată inductiv Agilent Technologies 7500

## **2.6. Modele utilizate în cadrul studiului pentru caracterizarea și clasificarea apelor minerale de la Slănic Moldova**

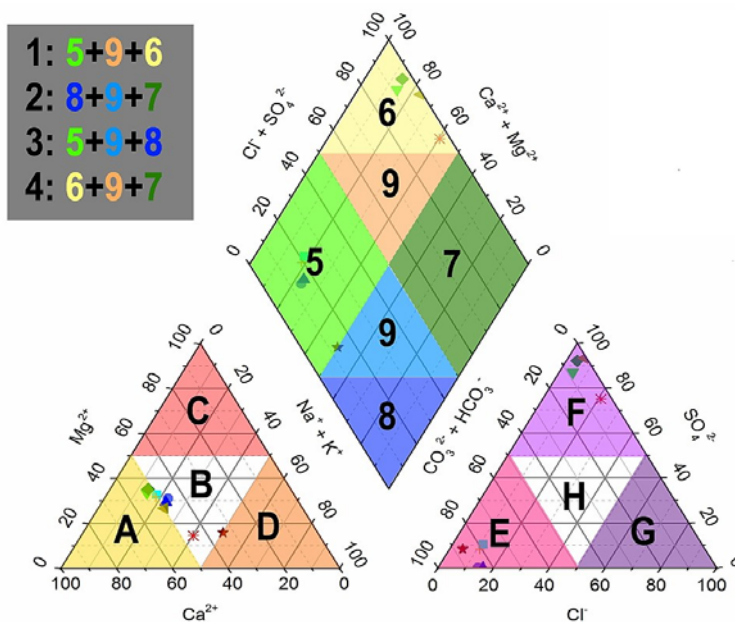
### **2.6.1. Modelul Piper**

Arthur M. Piper (1944)<sup>41</sup>, a propus o procedură grafică eficientă pentru a separa datele analitice relevante cu scopul de a înțelege sursele constituenților dizolvați în apă, utilizată de țările nord și sud americane. Pentru a crea un grafic cu constituenții principali ai apei, Piper a sugerat desenarea a două triunghiuri corespunzătoare cu cationii și, respectiv, anionii și un romb care rezumă ambele triunghiuri. Triunghiul din stânga reprezintă cationii și cel din dreapta anionii. Baza triunghiului cationic este axa pentru calciu, partea stângă pentru magneziu și cea dreaptă pentru sodiu și potasiu. Pentru triunghiul anionic, baza este axa pentru anionul clorură, partea stângă pentru carbonat și bicarbonat și cea dreaptă pentru sulfat. În funcție de localizarea eșantionului, se pot identifica tipurile hidrochimice. Tipurile menționate sunt aspectul chimic de diagnostic al soluțiilor de apă care apar în sistemele hidrologice sunt explicate în diagrama Piper (Figura 2.26.).

---

<sup>41</sup> Piper, A.M., A Graphic Procedure in the Geochemical Interpretation of Water-Analyses, Eos, *Transactions American Geophysical Union*, **1944**, 25, 914-928, <http://dx.doi.org/10.1029/TR025i006p00914>;





**Figura 2.26. Diagrama Piper<sup>42</sup>**

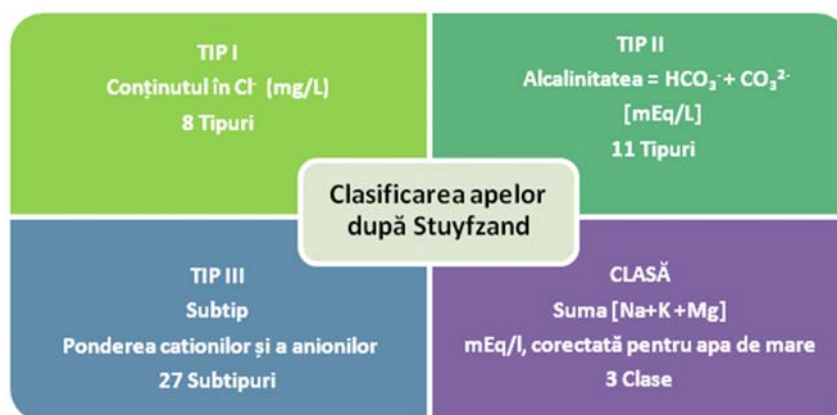
*A: Apă calcică; B: Niciun tip dominant; C: Apă magnezică; D: Conține sodiu și potasiu; E: Tip bicarbonat; F: Tip sulfat; G: Tip clorură; 1: Metalele alcalino-pământoase depășesc metalele alcaline; 2: Metalele alcaline depășesc metalele alcalino-pământoase; 3: Acizii slabi depășesc acizii tari; 4: Acizii tari depășesc acizii slabi; 5: Tip bicarbonat de magneziu; 6: Tip clorură de calciu; 7: Tip clorură de sodiu; 8: Tip bicarbonat de sodiu; 9: Tip mixt*

### 2.6.2. Modelul Stuyfzand<sup>43</sup>

Bazată pe cele mai importante caracteristici chimice ale apei, modelul Stuyfzand cuprinde următoarele nivele de subdivizare: tip principal (tip I), tip II, subtip (tip III) și clasă (Figura 2.27.). Pentru a defini tipul principal se utilizează ca și parametru conținutul în ioni clorură (8 tipuri principale). Tipul este atribuit funcție de alcalinitate (11 tipuri). Subtipul este stabilit pe baza conținutului dominant de cationi și anioni (27 subtipuri). În final, încadrarea într-o clasă are la bază suma dintre Na, K și Mg în mEq/L, corectată pentru contribuția adusă de sarea de mare, clasificând fiecare subtip în 3 clase.

<sup>42</sup> <https://www.hatarilabs.com/ih-en/what-is-a-piper-diagram-and-how-to-create-one>, accesat 22.05.2019;

<sup>43</sup> Stuyfzand, P.J., A new hydrochemical classification of water types, *Regional Characterization of Water Quality (Proceedings of the Baltimore Symposium, May 1989)*, International Association of Hydrological Sciences Publications, **1989**, **182**, 89-98;



**Figura 2.27.** Clasificarea apelor după Stuyfzand<sup>44</sup>

## 2.7. Programe utilizate pentru prelucrarea datelor experimentale

Datele obținute au fost prelucrate cu ajutorul programului *IBM SPSS Statistics 20*. Graficele și figurile au fost realizate cu ajutorul programului *OriginPro 2019b*. Hărțile au fost efectuate folosind programul *ArcGIS Maps for SharePoint 4.2* și aplicația *WaterShed*.

<sup>44</sup> Stuyfzand, P.J., A new hydrochemical classification of water types, *Regional Characterization of Water Quality (Proceedings of the Baltimore Symposium, May 1989)*, International Association of Hydrological Sciences Publications, **1989**, **182**, 89-98;

# PARTEA a III-a

## APELE MINERALE DIN ZONA SLĂNIC MOLDOVA

### Studiu de caz - evaluarea caracteristicilor și a posibilităților de exploatare/valorificare

*Apă! N-ai nici gust, nici miros, nici culoare, nici aromă, nu poți fi definită, te gustăm fără să te cunoaștem. Tu nu numai că ești necesară vieții: tu ești însăși viața. Ești cea mai valoroasă bogăție din lume și ești cea mai gingașă, tu, atât de pură în adâncul pământului.*

*Antoine de Saint-Exupery*

### 3.1. Scop

Proiectul își propune monitorizarea calității apelor a 7 izvoare din stațiunea Slănic Moldova (Figura 3.1.), prin determinarea periodică a caracteristicilor fizice, chimice și microbiologice, în vedere evaluării potențialului de îmbuteliere și de stocare a lor pe o perioadă de timp pentru utilizarea în scop terapeutic, consumul de masă sau experimental (extracția principiilor active din surse vegetale și sinteza organică în mediu apos).

Au fost alese pentru studiu izvoarele 1 bis, 5, 10, 14, 15, Sonda 2 (S2) și Sfântul Spiridon (SS) deoarece conform datelor din literatura de specialitate și direcțiilor de dezvoltare ale stațiunii au utilizare terapeutică, sunt accesibile publicului larg, prezintă un debit relativ constant și ar putea prezenta un potențial pentru stocare temporară sau îmbuteliere.



**Figura 3.1.** Așezarea geografică a izvoarelor de ape minerale din Slănic Moldova<sup>45</sup>

De asemenea, la alegerea celor 7 izvoare și la stabilirea metodologiei experimentale au contribuit și rezultatele determinarilor preliminare privind impactul temperaturii și timpului de depozitare asupra stabilității unor caracteristici fizico-chimice ale apelor minerale de la 9 izvoare din Slănic Moldova (1 bis, 5, 6, 10, 14, 15, Sonda 2, Sfântul Spiridon și Cascada),

<sup>45</sup> <https://primariaslanicmoldova.ro/date-geologice/>, accesat 04.12.2021;

colectate în iunie 2019 și stocate în recipiente de plastic cu o capacitate de 500 mL, recipiente recuperate de la apă îmbuteliată pentru uz alimentar - apă achiziționată din supermarket. Evaluarea calității acestor ape minerale, păstrate la frigider (4 °C - la întuneric) și la temperatura camerei (20 °C - în lumina indirectă a soarelui), s-a realizat la diferite intervale de timp, parametrii mășurați, cu ajutorul unui echipament tip multi-parametru, fiind pH-ul, conductivitatea, totalitatea solidelor dizolvate (TDS) și salinitatea.

Rezultatele acestor determinari au indicat că, apele stocate în recipiente de plastic reutilizate își păstrează o perioada de timp valorile inițiale ale parametrilor mășurați, chiar dacă au fost deschise la anumite intervale de timp pentru efectuarea măsurătorilor, depozitarea la rece timp de 3 luni dovedindu-se mai favorabilă pentru toate probele<sup>46</sup>.

În același timp, în această etapă preliminară a studiului s-a confirmat eficiența utilizării unui echipament de tip multi-parametru pentru măsurarea unui număr important de parametri, timpul de lucru fiind redus considerabil.

Datele obținute vor fi corelate cu alte determinări (conținut de oxigen dizolvat, cationi și anioni precum și analize microbiologice) pentru a evidenția stabilitatea la stocare a apelor de la izvoarele luate în studiu 1 bis, 5, 10, 14, 15, Sonda 2 și Sfântul Spiridon. Demn de menționat este și faptul că din aceste 7 izvoare, unul este recomandat doar pentru cură externă - izvorul 5, iar pentru izvorul Sfântul Spiridon nu există informații în literatura de specialitate.

### **3.6. Monitorizarea parametrilor fizici și chimici pentru probele stocate**

Determinările electrochimice și spectrofotometrice UV-Vis, s-au efectuat în laboratoarele Școlii de Studii Doctorale de la Universitatea „Vasile Alecsandri” din Bacău.

Scanarea multielement a apelor minerale de la Slănic Moldova s-a efectuat prin metoda spectrometriei de masă cu plasmă cuplată inductiv (ICP-MS), în cadrul Laboratorului de calitate a apei Bacău, Direcția Bazinală Siret. Aplicarea acestei tehnici instrumentale a permis atât confirmarea rezultatelor obținute prin utilizarea spectroscopiei UV-Vis cât și evidențierea prezenței altor elemente, aflate în cantitate extrem de redusă, *în urme* (Ni, Cu, Zn, Sr, Ag, Cd, Ba, Pb, Be, V, Co, Ga, As, Rb, Cs, Hg, Tl, U) ce nu au fost menționate până în prezent în literatura de specialitate. Scanarea multielement s-a efectuat pe probe de apă proaspătă și stocată în recipiente din sticlă la un interval de 180 respectiv 360 de zile, la rece (4 °C) și întuneric, fără aplicarea unui tratament chimic prealabil pentru conservare.

Au fost analizate un număr de 392 de probe de apă de la izvoarele luate în studiu - 56 de probe / izvor (1 bis, 5, 10, 14, 15, Sonda 2 și Sfântul Spiridon). S-au efectuat un număr de 3920 determinări fizice și 3360 determinări chimice, valoarea înregistrată fiind media a trei repetiții.

---

<sup>46</sup> Misăilă, L., Bârsan, N., Nedeff, F.M., Răducanu, D., Grosu, L., Patriciu O.I., Gavrilă, L., Finaru, A.L., Quality assessment of Slanic-Moldova mineral waters stored in reusable bottles, *Scientific Study & Research - Chemistry & Chemical Engineering, Biotechnology, Food Industry*, 2020, **21** (2), 253-262;

Datele obținute au fost prelucrate cu ajutorul programului IBM SPSS Statistics 20 și OriginPro 2019b.

### 3.6.8. WaterShed - Program pentru clasificarea apelor

Apele minerale de la Slănic Moldova au o compoziție complexă cu o amprentă specifică care determină utilizarea lor în scop terapeutic sau ca apă de larg consum.

În vederea optimizării procesului de clasificare al apelor s-a realizat o aplicație, *WaterShed*, pentru sistemul Android, acesta permițând o mai mare mobilitate în teren. Aplicația (Figura 3.74.) a fost realizată cu ajutorul sistemului **MIT App Inventor** care poate fi utilizat în elaborarea unei aplicații pentru sistemul Android, extrem de ergonomică, dacă se cunosc valorile analizei chimice ale apei de izvor din examenele de laborator.

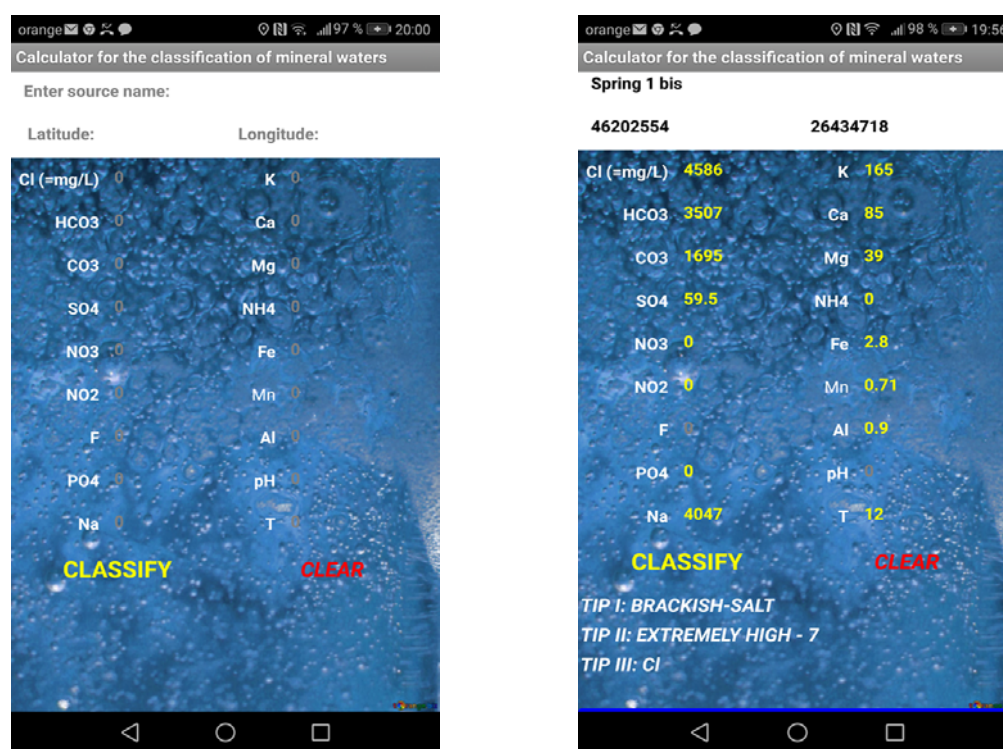


Figura 3.74. Interfața aplicației Watershed

**MIT App Inventor** este un mediu de programare intuitiv, care permite construirea de aplicații pe deplin funcționale pentru smartphone-uri și tablete. Instrumentul bazat pe blocuri facilitează crearea unor aplicații complexe, cu impact ridicat, într-un timp mult mai mic decât mediile tradiționale de programare.

Programul utilizează modelul apelor lui Stuyfzand pentru realizarea unei aplicații pentru sistemul Android, utilizând un mediu de dezvoltare al aplicațiilor online (Figura 3.75.).

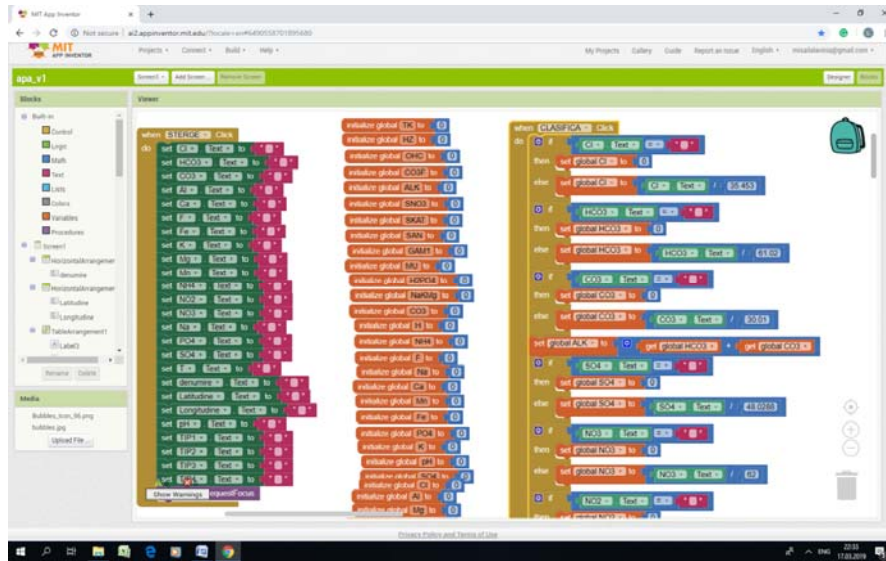


Figura 3.75. Print screen al programului

Prin combinarea modelului de apă al lui Stuyfzand, care ia în considerare concentrațiile în cationi, anioni și substanțe libere, combinate cu limitele acestora din Directiva 98/83/CE privind exploatarea și comercializarea apelor minerale naturale, următoarea clasificare pentru apele minerale de la Slănic Moldova a fost obținută cu ajutorul aplicației WaterShed (Figura 3.76.).

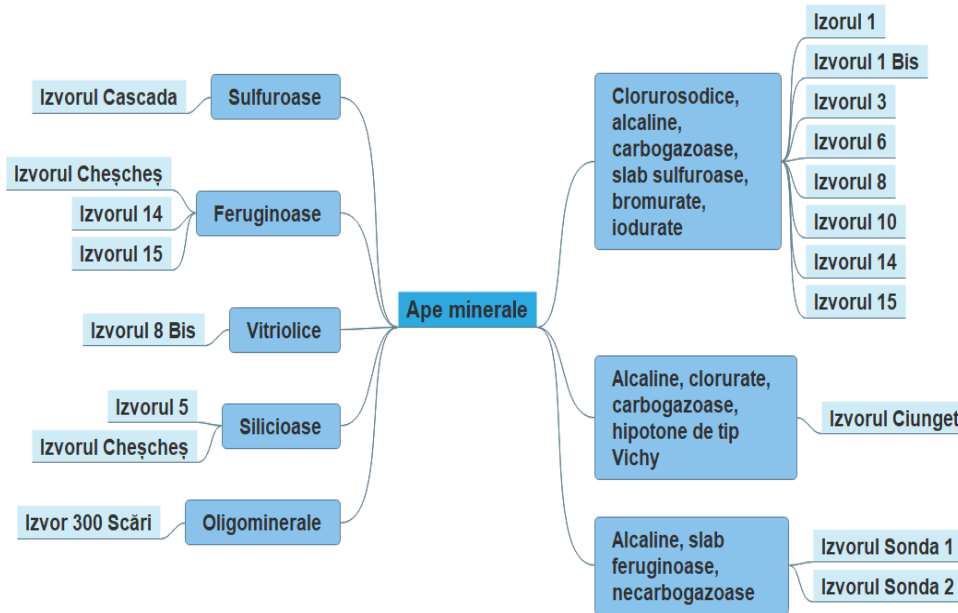


Figura 3.76. Clasificarea apelor minerale din Slănic Moldova

### 3.7. Rezultate și discuții privind evoluția, în timp, a calității apelor minerale luate în studiu: la sursă și după ambalare și stocare

#### 3.7.1. Analiza comparată a datelor privind evoluția în timp (1933-2021) a conținutului în elemente majoritare pentru apele minerale luate în studiu

Cercetări asupra calității apelor minerale din Slănic Moldova au fost făcute în anii 1933<sup>47</sup>, 1957<sup>48</sup>, 1981<sup>49</sup>, 2006<sup>50</sup>, 2013<sup>51</sup>, 2018<sup>52</sup>, 2019-2020<sup>53</sup>, 2021\* (prezentul studiu) și analiza comparată scoate în evidență modificări de-a lungul timpului a unor parametri.

Pentru analiza comparată a principalilor constituenți ai acestor ape minerale s-au luat în considerare doar izvoarele: 1 bis, 5, 10, 14, 15, Sonda 2 și Sf. Spiridon, izvoare ce au făcut și obiectul studiului nostru\* privind posibilitățile de valorificare și potențialul pentru stocare temporară sau îmbuteliere.

Apele minerale din Slănic Moldova sunt ape puternic mineralizate a căror clasificare pe criterii compoziționale este diferită față de cea a apelor minerale naturale, fiind considerate ape medicinale, cu efecte curative dovedite, a căror consum se face la recomandarea medicului și în cantități limitate. Apele curative nu se încadrează în criteriile de evaluare pentru apele potabile, efectul lor fiind datorat tocmai concentrațiilor mărite în unele elemente, uneori nedorite, cu potențial toxic, dar care au demonstrat efecte terapeutice (de exemplu: Fe, Ag, Mn, As, Se etc.)<sup>54</sup>.

Din datele prezentate în Figura 3.77., se observă că, în intervalul 1933-2021, pentru toate izvoarele luate în studiu, s-au înregistrat variații ale mineralizării ce ar putea fi puse pe seama modificărilor climatice și geologice survenite, modului de exploatare, precum și a tehnicilor de analiză utilizate. Deși între anii 1981-2006 au fost constatate scăderi ale mineralizării pentru izvoarele 1 bis, 10, 15 și Sonda 2, cu o ușoară revenire și perioadă de stabilitate între 2006 și 2021, acestea și-au păstrat caracteristicile de-a lungul vremii. De asemenea, izvorul 14 își păstrează statutul de cel mai mineralizat izvor din cele șapte, deși a înregistrat și el o diminuare a gradului de mineralizare în perioada 2013-2018. Conform prezentului studiu și a datelor furnizate în 2013 de către Institutul Național de Recuperare, Medicină Fizică și Balneologie (Tabelul 6, Anexa 3), cea mai mică mineralizare o are izvorul Sf. Spiridon care se încadrează în categoria apelor oligominerale.

<sup>47</sup> Șumuleanu, C., Botezatu, M., Gheorgiu, A., *Analiza chimică a apelor minerale de la Slănic (Jud. Bacău)*, Tipografia „Cultura”, București, **1933**;

<sup>48</sup> Berlescu, E., Chioreanu, T., Cociașu, E., Dene, A., Dinculescu, Tr., Ștefănescu, S., Tătăranu, I., *Îndreptar pentru trimiteri la cura balneo-climaterică*, Editura Medicală, București, **1965**, 28-41, 172-173;

<sup>49</sup> Nicoară, Y., Busnea, R., *Slanic Moldova. Mic îndreptar turistic*, Editura Sport-Turism, București, **1981**, 136-137;

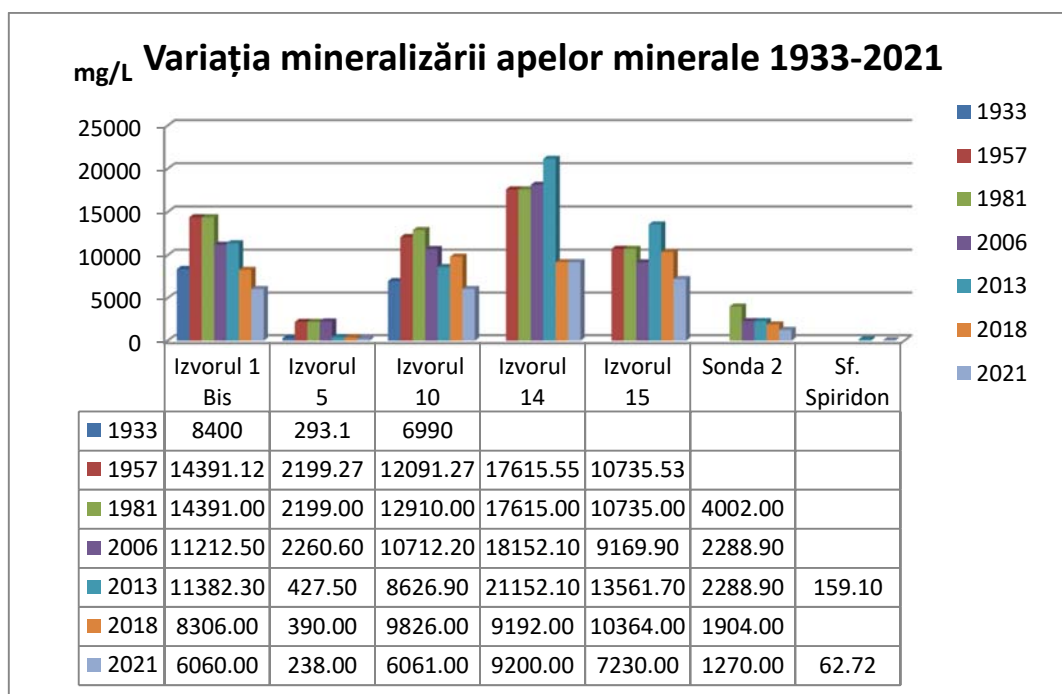
<sup>50</sup> Sircu, R.E., *Studiul hidrogeochimic al apelor minerale din Carpații Orientali, cu privire specială asupra zonei Slănic Moldova*, Teză de doctorat, Universitatea „Alexandru Ioan Cuza”, Iași, **2006**;

<sup>51</sup> Raport Institutul Național de Recuperare, Medicină Fizică și Balneologie, la comanda UAT Slănic Moldova, **2013**;

<sup>52</sup> Raport Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Ecologie Industrială, la comanda UAT Slănic Moldova, contract nr. 2409/06.03.2018, S.C. GEO-LINE SRL;

<sup>53</sup> Stoica, C., *Slănic Moldova „Perla” Carpaților Orientali*, Editura Magic Print, Onești, **2021**, 308-347;

<sup>54</sup> Ordinul nr. 87/2008, publicat în M. Of. nr. 403/29.05.2008;



*Figura 3.77. Reprezentarea mineralizării apelor minerale de la Slănic Moldova*

### 3.7.2. Evoluția calității apelor minerale luate în studiu - după ambalare și stocare (12 luni)

Parametri determinați au urmărit frecvența și tipul de analize prevăzuți în legislația în vigoare, Hotărârea nr. 1020 din 1 septembrie 2005 pentru aprobarea Normelor tehnice de exploatare și comercializare a apelor minerale naturale cu modificările și completările ulterioare.

Au fost examinate patru condiții diferite de păstrare: păstrarea în condiții de refrigerare (4 °C) și păstrare la temperatura camerei (20 °C), în lumina indirectă a soarelui în recipiente confecționate din sticlă borosilică LBG 3.3 și PET.

Măsurătorile au fost efectuate după cinci perioade de depozitare pe parcursul a 360 de zile (1 zi, 7 zile, 30 zile, 90 zile, 180 zile și 360 zile) atât pentru ape minerale îmbuteliate păstrate la temperatura camerei cât și pentru cele păstrate la frigider.

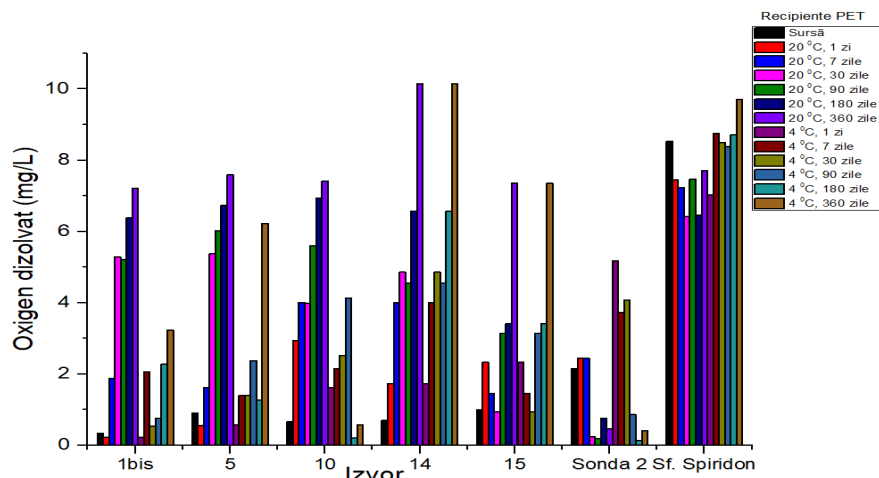
#### **Rezultate și discuții**

##### ➤ **Oxigen dizolvat**

Conform rezultatelor prezentate în Figura 3.86., pentru probele păstrate la temperatura camerei în recipiente de plastic, cantitatea de oxigen dizolvată prezintă variații pentru toate izvoarele în primele 24 de ore. Cantitatea de oxigen crește ușor în primele 7 zile, cu valori cuprinse între 0,3 mg/L (izvorul Sonda 2) și 1,54 mg/L (izvorul 1 bis), după care crește brusc, cu excepția izvorului Sf. Spiridon, unde cantitatea de oxigen dizolvat scade pe parcursul celor 360 de zile de la 8,53 mg/L la 7,71 mg/L și a izvorului Sonda 2, de la 2,15 mg/L la 0,46 mg/L.



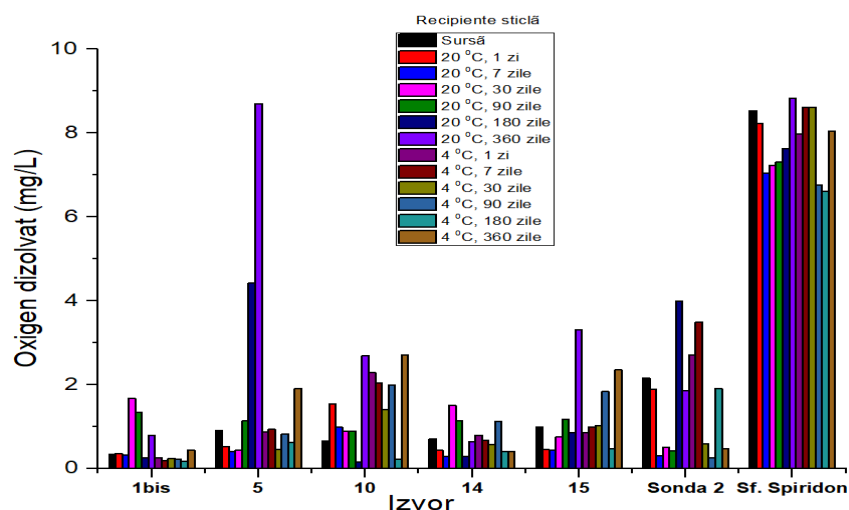
În cazul probelor păstrate la frigider, izvorul 10 prezintă cele mai mici variații, de la 0,66 mg/L până la 0,57 mg/L, în timpul celor 360 de zile. Cantitatea de oxigen crește în toate probele cu excepția celor de la Sonda 2, unde se înregistrează o scădere de la 2,15 mg/L la 0,40 mg/L.



**Figura 3.86.** Variația OD – recipiente PET depozitate la 4 °C și 20 °C

Pentru probele păstrate la temperatura camerei în recipiente de sticlă (Figura 3.87.), cantitatea de oxigen dizolvată prezintă variații față de cea determinată la sursă, cu excepția izvoarelor 1 bis și Sf. Spiridon.

Probele păstrate la frigider în recipiente de sticlă înregistrează variații mult mai mici ale cantității de oxigen dizolvate pe întreaga perioadă de stocare, știut fiind faptul că solubilitatea gazelor crește cu scăderea temperaturii și sticla este mai puțin permisivă difuziei gazelor comparativ cu plasticul.



**Figura 3.87.** Variația OD - recipiente sticlă depozitate la 4 °C și 20 °C

## ➤ pH

Apele minerale naturale carbogazoase au în general un pH ușor acid datorită solubilizării dioxidului de carbon în apă. Apele bicarbonate sodice, calcice sau magnezice au un pH ușor bazic.

Conform rezultatelor prezentate în Figura 3.88., pentru probele stocate în recipiente din PET la frigider, după 360 de zile, variația pH-ului este practic nesemnificativă în cazul izvoarelor 1 bis, 5 și Sf. Spiridon.

Pentru izvorul 10 se observă o ușoară creștere de la 6,4 (după 24 de ore) la 6,5 (după 180 de zile), iar pentru celelalte izvoare (1 bis, 14, 15, Sonda 2, Sf. Spiridon) creșterea înregistrată variază între 0,1 unități pH (izvorul 15 și Sf. Spiridon) și max. 0,3 unități pH (izvorul 14) în timpul perioadei de stocare.

În cazul probelor păstrate la temperatura camerei și analizate pe o perioadă de maxim 12 luni, variația pH-ului este semnificativă pentru majoritatea surselor (între 0,3 unități pH - izvorul Sf. Spiridon, 0,4 unități pH - izvorul 15 și peste 2 unități pH - izvoarele 10 și 14). Cea mai mare diferență s-a înregistrat în cazul izvorului 1 bis, respectiv trecerea din domeniul acid (6,2) în domeniul bazic (8,8). Cea mai stabilă probă păstrată la temperatura camerei s-a dovedit a fi cea de la Sonda 2, cu o variație de pH de 0,1 unități de pH (de la 8,1 la 8,2 după 7 zile ca apoi să revină la 8,1 după 360 de zile). Izvorul Sf. Spiridon prezintă, de asemenea, o stabilitate mare, pH-ul crescând ușor de la 5,5 la 5,8 pe întreaga perioadă de stocare.

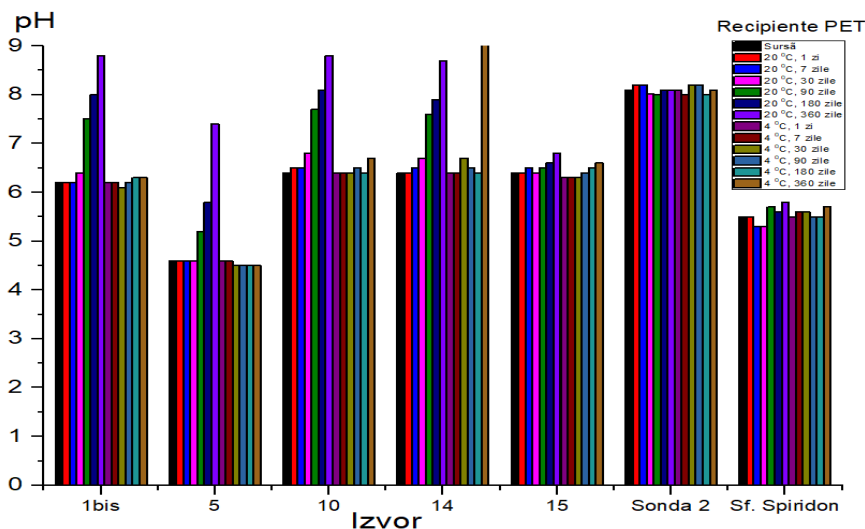


Figura 3.88. Variația pH-ului - recipiente PET depozitate la 4 °C și 20 °C

În cazul probelor păstrate la temperatura camerei în recipiente de sticlă (Figura 3.89.), și analizate pe o perioadă de 360 de zile, izvoarele: 10, 14, 15, Sonda 2 și Sf. Spiridon, își păstrează pH-ul constant sau acesta prezintă o variație de max. 0,1 unități de pH. Izvorul 1 bis deși prezintă o variație de 0,5 unități de pH are o evoluție mult mai bună în recipientele de sticlă în intervalul de timp studiat. Izvorul 5 prezintă o ușoară variație a pH-ului, de la 4,6 la 5,2 unități de pH, creștere care nu modifică caracterul slab acid al acestuia.

Probele păstrate în recipiente de sticlă la 4 °C nu prezintă variații ale pH-ului mai mari de 0,6 unități de pH.

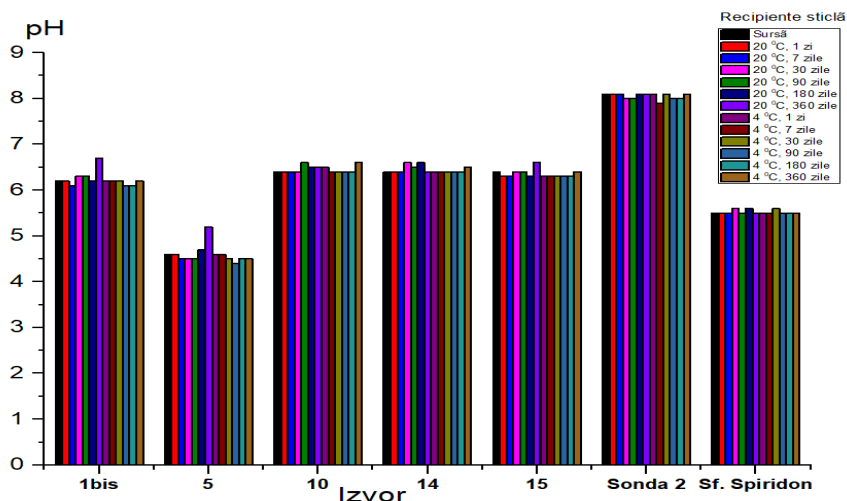


Figura 3.89. Variația pH-ului - recipiente sticlă depozitate la 4 °C și 20 °C

### ➤ Conductivitatea

Rezultatele reprezentate grafic în Figura 3.90. arată că, după 24 de ore, conductivitatea măsurată a tuturor probelor de apă variază de la 0,13 mS·cm<sup>-1</sup> (Sf. Spiridon) la 19,88 mS·cm<sup>-1</sup> (Izvorul 14).

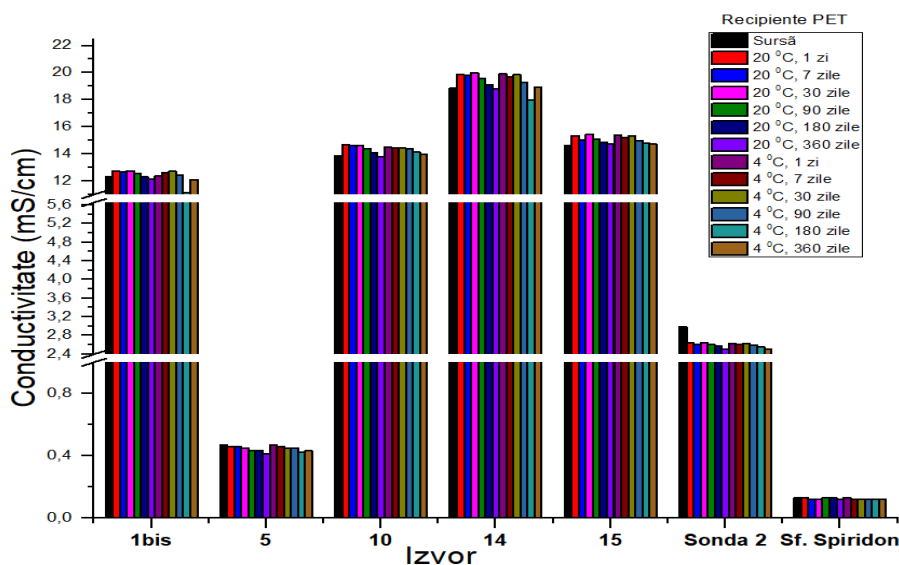


Figura 3.90. Variația conductivității - recipiente PET depozitate la 4 °C și 20 °C

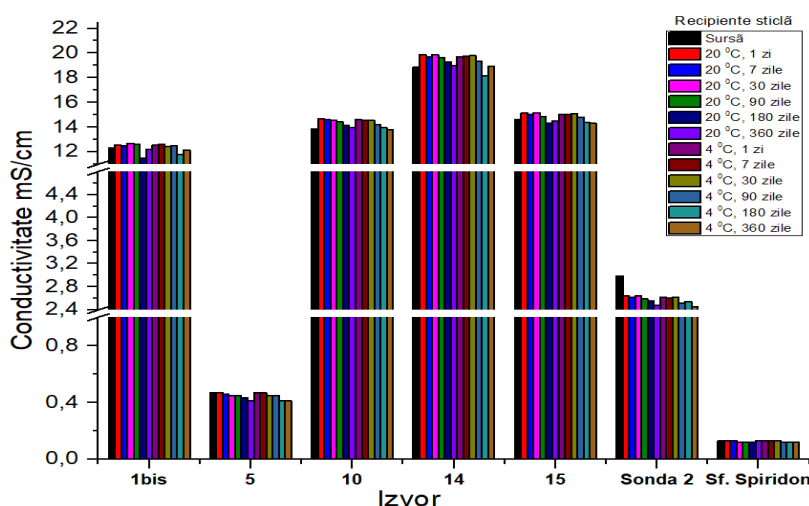
În cazul probelor de ape minerale păstrate în recipiente din PET la frigider, după 360 de zile de păstrare, se constată un comportament similar, respectiv o scădere a acestui parametru, scădere care variază între 3 % (Sonda 2) și 10 % (izvorul 5).

După 180 de zile de păstrare la temperatura camerei, se constată o creștere a conductivității de 2 % doar pentru izvoarele 10, 14 și 15, conductivitatea izvoarelor 1 bis și Sf. Spiridon rămâne constantă, izvoarele 5 și Sonda 2 înregistrează scăderi ale conductivității de 10 %. De asemenea, putem observa că scăderea conductivității pentru probele de apă de la izvoarele 5 și Sonda 2 are aceeași pantă atât la 4 °C, cât și la 20 °C.

În cazul probelor de ape minerale păstrate în recipiente din sticlă (Figura 3.91.), la 20 °C, după 360 de zile de păstrare, se constată un comportament similar, respectiv o scădere a acestui parametru, scădere care variază între 1 % (izvoarele 1 bis și 15), 12 % (izvorul 5) și 17 % (Sonda 2). Izvorul Sf. Spiridon nu prezintă variații ale conductivității notabile atât în probele păstrate la 4 °C cât și la 20 °C.

În cazul probelor de ape minerale păstrate în recipiente din sticlă la 4 °C, după 360 de zile de păstrare, se constată o creștere a conductivității între 1 % (izvorul 14) și 13 % (izvorul 10), iar pentru izvoarele 1 bis, 5, 15 și Sonda 2 s-au înregistrat scăderi cuprinse între 0,5 și 4 %.

Variațiile mici ale conductivității apelor minerale în intervalul studiat sunt o reflectare a stabilității compoziției chimice în strânsă corelație cu variațiile de TDS.

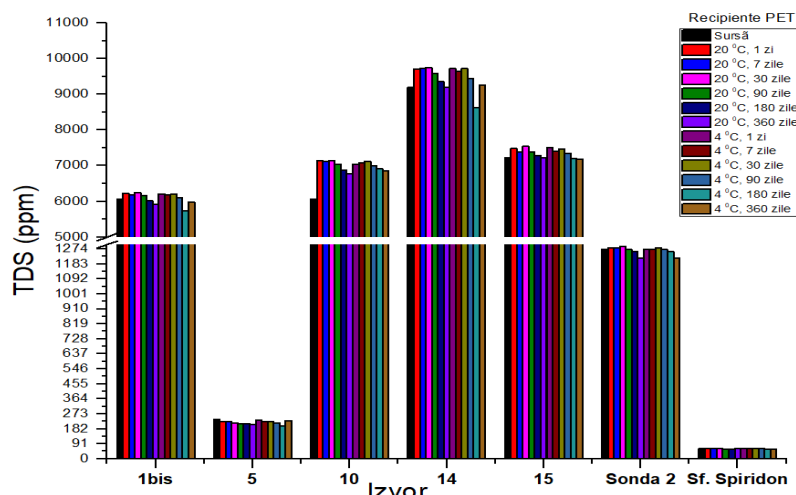


**Figura 3.91.** Variația conductivității - recipiente sticlă depozitate la 4 °C și 20 °C

### ➤ Total solide dizolvate (TDS)

Totalul solidelor dizolvate (TDS) însumează atât substanțelor anorganice și organice dizolvate în apă.

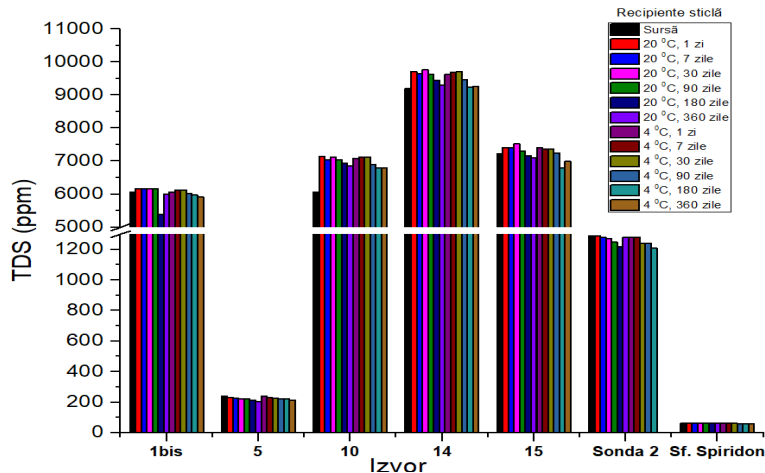
În cazul probelor păstrate la temperatura ambiantă în recipiente PET (Figura 3.92.), după 30, respectiv 90 de zile s-au înregistrat creșteri pentru izvoarele 1 bis, 5, 10, 14, 15 și Sonda 2, urmate de stabilizare sau scăderi ușoare. Pentru sursa Sf. Spiridon s-a înregistrat o scădere a TDS-ului de la 62,72 ppm până la 60,35 ppm după 360 de zile.



**Figura 3.92.** Variația TDS - recipiente PET depozitate la 4 °C și 20 °C

Pentru probele păstrate la rece în recipiente PET (Figura 3.92.), variația TDS-ului a fost în concordanță cu cea a conductivității pe toată perioada de păstrare (360 de zile), constatându-se o scădere în intervalul de 180 de zile, urmată de stabilizare după 360 de zile.

În cazul probelor păstrate la 20 °C în recipiente de sticlă (Figura 3.93.), se constată aceleași tendințe de creștere a TDS-ului după 30 de zile, respectiv 90 de zile pentru izvoarele 1 bis, 5, 10, 14, 15 și Sonda 2 urmate de stabilizare sau scăderi ușoare.



**Figura 3.93.** Variația TDS - recipiente de sticlă depozitate la 4 °C și 20 °C

Pentru probele stocate la 4 °C în recipiente de sticlă, se constată aceleași tendințe de creștere a TDS după 7 de zile, urmată de o scădere nesemnificativă pe parcursul celor 360 de zile.

### 3.8. Concluzii

Studiul efectuat reprezintă o primă investigație privind impactul temperaturii și timpului de depozitare asupra stabilității unor caracteristici fizico-chimice ale apelor minerale din Slănic Moldova, stocate în recipiente de apă îmbuteliată pentru uz comun (sticlă și plastic).

Analizele fizico-chimice au indicat că, după o lună, depozitarea la rece este mai favorabilă pentru toate probele. Variația pH-ului înregistrată pentru probele depozitate la rece este mult mai mică pe toată perioada analizată (360 de zile) comparativ cu probele păstrate la temperatura ambiantă timp de 180 de zile. În cazul conductivității după 360 de zile, pentru toate probele păstrate la rece s-a înregistrat o scădere, cele mai stabile fiind, din acest punct de vedere, izvoarele 10, 15, Sonda 2 și Sf. Spiridon. Pentru probele păstrate la temperatura camerei, pe parcursul celor 180 de zile de depozitare, comportamentul nu a fost uniform. Doar izvorul 1 bis a înregistrat o variație constantă, o creștere de 10 %. Celelalte șase surse au înregistrat fluctuații de conductivitate pe parcursul perioadei, la final constatându-se: o scădere față de valoarea inițială pentru sursa 5, o stabilizare în cazul Sondei 2 și o creștere pentru sursele 10, 14, 15 și Sf. Spiridon.

#### Izvorul 1 bis

Apă acestui izvor este cloro-bicarbonată sodică, carbogazoasă, ușor sulfuroasă, cu un conținut mare de minerale esențiale pentru organismul uman (Na, Mg, Al, K, Ca, Fe, B) și oligoelemente cu utilizări biologice cunoscute (Li, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Se, Sr, Ba, Be, V, Co, Rb, Cs, Tl). Izvorul 1 bis, conține mici cantități de U și Hg, mult sub limita maximă admisă (0,001 mg/L) și cantități de Ag (0,03μg/L), biologic activ, cu efect antiseptic și reparator tisular.

Apă izvorului 1 bis este microbiologic pură atât la sursă cât și în probele păstrate în recipientele de sticlă și plastic în diferite condiții (la temperatura camerei, 20 °C sau la frigider, 4 °C) pe o perioadă de 360 de zile.

În ceea ce privește păstrarea calităților fizico-chimice în probele stocate în recipiente de sticlă și plastic în diferite condiții (la temperatura camerei, 20 °C sau la frigider, 4 °C) pe o perioadă de 360 de zile, acestea s-au păstrat relativ constante într-un interval de 90 de zile, cu modificări mai reduse în recipientele de sticlă.

#### Recomandări

Îmbuteliere în cantități reduse, datorită debitului mic al izvorului; posibil efectuarea unor lucrări de recaptare a sursei. Stocare pe o perioadă de maxim 6 luni în recipiente de sticlă.

**Tabelul 3.34. Stabilitatea probelor în timp – Izvorul 1 bis**

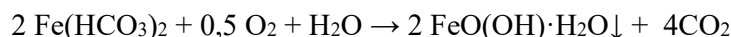
Indicatori fizici, chimici și microbiologici							
Tip recipient	Sursă	1 zi	7 zile	30 zile	90 zile	180 zile	360 zile
Plastic TA	✓ 	✓ 	✓ 	✓ 	X	X	X
Plastic F	✓ 	✓ 	✓ 	✓ 	✓ 	X	X
Sticlă TA	✓ 	✓ 	✓ 	✓ 	✓ 	✓ 	X
Sticlă F	✓ 	✓ 	✓ 	✓ 	✓ 	✓ 	X

## Izvorul 5

Apă carbogazoasă, sulfată, feruginoasă, silicioasă, fluorurată, ce conține K, Al, Ca, Fe, Mg, Si, Mn este recomandată uzului extern, având proprietăți astringente și antiinflamatorii. Datorită proprietății naturale de calmare, antiiritante și compoziției sale asemănătoare cu cea a apelor termale Avène și Herculane: reziduu fix 238 mg/L, raport Ca/Mg = 2, foarte bogată în oligoelemente (B, Li, Cr, Cu, Zn, Se, Sr, Ba, Be, V, Co, Ga, As, Cs), ar putea fi utilizată ca apă micelară, pentru tratarea pielii sensibile, intolerante, atopice.

Apa izvorului 5 este microbiologic pură atât la sursă cât și în probele păstrate în recipiente de sticlă și plastic în diferite condiții (la temperatura camerei, 20 °C sau la frigider, 4 °C) pe o perioadă de 360 de zile ceea ce ar putea crea un produs cosmetic, complet steril.

Pentru a reduce concentrația de fier din apă este necesară oxidarea fierului la hidroxid feric insolubil. Acest lucru poate fi realizat prin aerare. Ulterior este posibilă îndepărtarea oxidului prin filtrare, proces care nu ar modifica calitățile fizico-chimice ale apei<sup>55</sup>.



Procesul de aerare ar îndepărta și dioxidul de carbon, ceea ce ar determina o creștere a pH-ului. Acest lucru ar îmbunătăți calitatea apei izvorului 5, deoarece apa izvorului 5 are un caracter slab acid, pH = 4,6. Corectarea pH-ului în vederea apropierii de pH-ul natural al pielii, s-ar putea realiza printr-o combinație cu apa izvorului 15, pH = 6,3. Acest lucru ar îmbunătăți și calitățile curative printr-un aport de ioni de argint.

De asemenea, în vederea apropierii de pH-ul natural al pielii, corectarea pH-ului s-ar putea realiza și printr-o combinație cu apa izvorului Sonda 2, apă alcalină, pH = 8, hipotonă.

În ceea ce privește stabilitatea calităților fizico-chimice în probele păstrate în recipiente de sticlă și plastic în diferite condiții (la temperatura camerei, 20 °C sau la frigider, 4 °C) pe o perioadă de 360 de zile, acestea s-au păstrat relativ constante în toate tipurile de recipiente într-un interval de 30 de zile. Apa izvorului 5 prezintă modificările cele mai reduse în recipientele de sticlă, pe parcursul celor 360 de zile.

### Recomandări

Continuarea cercetării în vederea utilizării izvorului 5 ca apă micelară. Izvorul 5 necesită lucrări de reamenajare și consolidare a captării, sursa de apă se inundă în timpul ploilor, alterându-se calitățile apei. Stocare pe o perioadă de 360 de zile în recipiente de sticlă.

**Tabelul 3.35. Stabilitatea probelor în timp - Izvorul 5**

Indicatori fizici, chimici și microbiologici							
Tip recipient	Sursă	1 zi	7 zile	30 zile	90 zile	180 zile	360 zile
Plastic TA	✓/✗	✓/✗	✓/✗	✓/✗	X	X	X
Plastic F	✓/✗	✓/✗	✓/✗	✓/✗	✓/✗	X	X
Sticlă TA	✓/✗	✓/✗	✓/✗	✓/✗	✓/✗	X	X
Sticlă F	✓/✗	✓/✗	✓/✗	✓/✗	✓/✗	✓/✗	✓/✗

<sup>55</sup> Planuri de Siguranță a Apei și a Sistemelor de Sanitație pentru Comunități Rurale, Informații de bază necesare elaborării unui plan de siguranță a apei și a sistemelor de sanitație, Compendiu - Vol. B, WECF, Germany, 2016, 15-16;

### Izvorul 10

Apă carbogazoasă, bicarbonată, clorurată, sodică, bogată în K, Ca, Mg, Al, Fe, B, conține cantități importante de Li (1166 μg /L) și Mn (1103 μg /L), alături de oligoelemente ca: Ag, Se, Ba, Sr, Zn, Cu, Co, Cr, Ni, Be, V, Ga, As, Rb, Cs.

De asemenea, izvorul 10, conține mici cantități de U și Hg, sub limita maximă admisă (0,001 mg/L).

Apa izvorului 10 este microbiologic pură atât la sursă cât și în probele păstrate în recipientele de sticlă și plastic în diferite condiții (la temperatura camerei, 20 °C sau la frigider, 4 °C) pe o perioadă de 360 de zile.

În ceea ce privește păstrarea calităților fizico-chimice în probele stocate în recipiente de sticlă și plastic în diferite condiții (la temperatura camerei, 20 °C sau la frigider, 4 °C) pe o perioadă de 360 de zile, acestea au suferit modificări de-a lungul timpului în toate tipurile de recipiente.

#### Recomandări

Datorită debitului mic al izvorului nu este posibilă îmbutelierea. Se recomandă efectuarea unor lucrări de recaptare a sursei și consumul apei în stare proaspătă.

**Tabelul 3.36. Stabilitatea probelor în timp – Izvorul 10**

Indicatori fizici, chimici și microbiologici							
Tip recipient	Sursă	1 zi	7 zile	30 zile	90 zile	180 zile	360 zile
Plastic TA	✓ 	✓ 	✓ 	X	X	X	X
Plastic F	✓ 	✓ 	✓ 	X	X	X	X
Sticlă TA	✓ 	✓ 	✓ 	X	X	X	X
Sticlă F	✓ 	✓ 	✓ 	✓ 	X	X	X

### Izvorul 14

Apă hipertona, carbogazoasă, bicarbonată, cu un conținut ridicat în cloruri, intră în categoria apelor feruginoase datorită conținutului important de fier. Izvorul 14 conține cele mai mari cantități de Na (4438 mg/L), Mg (50 mg/L), K (165,3 mg/L), Ca (130 mg/L), B (35 mg/L), Li (1390 μg /L), Mn (1102 μg /L), Cu (98,05 μg /L) și Ag (0,075 μg /L) dintre toate apele minerale din Slănic Moldova și mici cantități de oligoelemente (Be, V, Co, Ga, As, Rb, Cr, Se, Ni, Zn).

Apa izvorului 14 este microbiologic pură atât la sursă cât și în probele păstrate în recipientele de sticlă și plastic în diferite condiții (la temperatura camerei, 20 °C sau la frigider, 4 °C) pe o perioadă de 360 de zile.

În ceea ce privește păstrarea calităților fizico-chimice în probele stocate în recipiente de sticlă și plastic în diferite condiții (la temperatura camerei, 20 °C sau la frigider, 4 °C) pe o perioadă de 360 de zile, au suferit modificări probele păstrate în recipiente de plastic după 7 zile și cele în recipiente de sticlă după 90 de zile.

#### Recomandări

Debitul constant al izvorului și relativ mare permite îmbutelierea acestuia. Stocare pe o perioadă de maxim 3 luni în recipiente de sticlă și maxim 7 zile în recipiente de plastic.



**Tabelul 3.37. Stabilitatea probelor în timp - Izvorul 14**

Indicatori fizici, chimici și microbiologici							
Tip recipient	Sursă	1 zi	7 zile	30 zile	90 zile	180 zile	360 zile
Plastic TA	✓ 	✓ 	✓ 	X	X	X	X
Plastic F	✓ 	✓ 	✓ 	X	X	X	X
Sticlă TA	✓ 	✓ 	✓ 	✓ 	✓ 	X	X
Sticlă F	✓ 	✓ 	✓ 	✓ 	✓ 	X	X

### Izvorul 15

Are o compoziție asemănătoare cu izvorul 14, cu o concentrație ușor mai redusă a ionilor de Na, Mg, Al, Ca K, Fe. Caracteristicile principale sunt de apă carbogazoasă, bicarbonată, cloruro sodică, feruginoasă.

Apa izvorului 15 este microbiologic pură atât la sursă cât și în probele păstrate în recipientele de sticlă și plastic în diferite condiții (la temperatura camerei, 20 °C sau la frigider, 4 °C) pe o perioadă de 360 de zile.

În ceea ce privește păstrarea calităților fizico-chimice în probele stocate în recipiente de sticlă și plastic în diferite condiții (la temperatura camerei, 20 °C sau la frigider, 4 °C) pe o perioadă de 360 de zile, au suferit modificări probele păstrate în recipiente de plastic după 30 de zile și cele în recipiente de sticlă după 90 de zile.

### Recomandări

Izvorul curge spontan, ocazional, motiv pentru care sursa izvorului 15 necesită lucrări de reamenajare. Stocare pe o perioadă de maxim 3 luni în recipiente de sticlă și maxim 30 de zile în recipiente de plastic.

**Tabelul 3.38. Stabilitatea probelor în timp - Izvorul 15**

Indicatori fizici, chimici și microbiologici							
Tip recipient	Sursă	1 zi	7 zile	30 zile	90 zile	180 zile	360 zile
Plastic TA	✓ 	✓ 	✓ 	✓ 	X	X	X
Plastic F	✓ 	✓ 	✓ 	✓ 	X	X	X
Sticlă TA	✓ 	✓ 	✓ 	✓ 	✓ 	X	X
Sticlă F	✓ 	✓ 	✓ 	✓ 	✓ 	X	X

### Izvorul Sonda 2

Apă alcalină (pH = 8), bicarbonată, sodică, prezintă o concentrație medie în Na, K, Ca, Mg, Al, bogată în oligoelemente (B, Li, Cr, Cu, Se, Sr, Ba, Be, V, Ga, Rb).

Calitățile fizice, chimice și microbiologice ale apei izvorului Sonda 2, s-au păstrat pe o perioadă de 360 de zile, în recipiente de sticlă și plastic în diferite condiții de stocare (la temperatura camerei, 20 °C sau la frigider, 4 °C).

### Recomandări

Izvorul Sonda 2 curge spontan cu debit mare și constant, ceea ce ar permite îmbutelierea lui în orice tip de recipient pentru consum, pentru o perioadă de 360 de zile, în care este stabilă fizico-chimic.

În vederea păstrării sursei de apă, sigură pentru consum se impune restabilirea zonei de protecție a izvorului și monitorizarea permanentă a calității apei.

**Tabelul 3.39. Stabilitatea probelor în timp - Sonda 2**

Indicatori fizici chimici și microbiologici							
Tip recipient	Sursă	1 zi	7 zile	30 zile	90 zile	180 zile	360 zile
Plastic TA	✓ 	✓ 	✓ 	✓ 	✓ 	✓ 	✓ 
Plastic F	✓ 	✓ 	✓ 	✓ 	✓ 	✓ 	✓ 
Sticlă TA	✓ 	✓ 	✓ 	✓ 	✓ 	✓ 	✓ 
Sticlă F	✓ 	✓ 	✓ 	✓ 	✓ 	✓ 	✓ 

### Izvorul Sfântul Spiridon

Apă slab clorurată, hiposodică, bogată în Ca, Mg, K, Al, și oligoelemente (Li, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Se, Sr, Ba, B, Be, V, Co, Ga, Rb), aerată, cu gust plăcut, are toate calitățile fizico-chimice ale unei ape potabile, calități care se mențin pe parcursul a 360 de zile în probele păstrate în recipientele de sticlă și plastic în diferite condiții (la temperatura camerei, 20 °C sau la frigider, 4 °C).

Calitățile fizice, chimice și microbiologice ale apei izvorului Sfântul Spiridon, s-au păstrat pe o perioadă de 360 de zile, în recipiente de sticlă și plastic în diferite condiții de stocare (la temperatura camerei, 20 °C sau la frigider, 4 °C).

### Recomandări

Izvorul Sfântul Spiridon curge spontan cu debit mare și constant, ceea ce ar permite îmbutelierea lui în orice tip de recipient pentru consum, ca apă plată. Este o apă slab mineralizată (TDS < 500 mg/L), stabilă în orice tip de recipient pentru o perioadă de 360 de zile, cu condiția să fie pură microbiologic.

În vederea păstrării sursei de apă, sigură pentru consum se impune restabilirea zonei de protecție a izvorului și monitorizarea permanentă a calității apei.

**Tabelul 3.40. Stabilitatea probelor în timp - Izvorul Sf. Spiridon**

Indicatori fizici chimici și microbiologici							
Tip recipient	Sursă	1 zi	7 zile	30 zile	90 zile	180 zile	360 zile
Plastic TA	✓ 	✓ 	✓ 	✓ 	✓ 	✓ 	✓ 
Plastic F	✓ 	✓ 	✓ 	✓ 	✓ 	✓ 	✓ 
Sticlă TA	✓ 	✓ 	✓ 	✓ 	✓ 	✓ 	✓ 
Sticlă F	✓ 	✓ 	✓ 	✓ 	✓ 	✓ 	✓ 

## CONCLUZII GENERALE ȘI PERSPECTIVE

Apele minerale din Slănic Moldova, ce provin de la peste 20 de izvoare, au compoziții și concentrații variate, fiind în general carbogazoase, cloruro-sodice, bicarbonate, puțin sulfuroase, atermale, cu o mineralizare care ajunge până la 252,45 g/kg - prezintă un important potențial alimentar și terapeutic.

În acest context, obiectivele acestei lucrări au vizat:

- Monitorizarea proprietăților fizice, chimice și microbiologice a șapte izvoare de ape minerale: 1 bis, 5, 10, 14, 15, Sonda 2 și Sfântul Spiridon din stațiunea Slănic Moldova pentru o perioadă determinată de timp;
- Analiza caracteristicilor fizice, chimice și microbiologice ale apelor izvoarelor: 1 bis, 5, 10, 14, 15, Sonda 2 (S2) și Sfântul Spiridon (SS), la sursă și pentru perioada de timp studiată;
- Identificarea factorilor de risc care conduc la modificări ale calității fizico-chimice și microbiologice ale apelor minerale;
- Evaluarea datelor obținute în vederea stabilirii posibilităților de stocare și îmbuteliere în contextul legislativ național și european;
- Propunerea unor direcții de intervenție în funcție de debitul la care poate fi exploatată sursa și compoziția fizică și chimică caracteristică.

Concluziile generale formulate prin interpretarea rezultatelor obținute în timpul cercetărilor desfășurate sunt prezentate în cele ce urmează:

***Privind studiul bibliografic realizat se poate concluziona că:***

- Primele cercetări asupra compoziției apelor minerale din Slănic Moldova au fost începute de Dr. S. Konya în anul 1879 și au fost continuate de-a lungul timpului cu scopul de a justifica efectele terapeutice ale apelor minerale și promova calitățile acestor ape minerale la nivel național și european.
- Au fost evaluate proprietățile fizice ca: densitate, indice de refracție, rezistivitate, conductivitate, radioactivitate, coeficient catalitic, reziduu fix ș.a. În ceea ce privește studiul compoziției chimice au fost analizați preponderent, fără o periodicitate riguroasă referitoare la ritmul și felul substanțelor determinate, cationii prezenți în apele minerale:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ , anioni:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SH}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$  și substanțe libere:  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{HBO}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{O}_2$ .
- Apele minerale de la izvoarele din Slănic Moldova, se clasifică, din punct de vedere al compoziției chimice, în următoarele grupe:
  1. Ape minerale carbogazoase, clorurosodice, slab sulfuroase, iodurate, bromurate (izvoarele 1 bis, 3, 6, 8, 10, 12, 13, 14, 15);
  2. Ape minerale hipotone, alcaline, clorurosodice, carbogazoase (izvorul Ciunget);
  3. Ape minerale hipotone slab feruginoase, alcaline (Sonda 1 și 2);
  4. Ape minerale sulfuroase, clorurosodice, slab carbogazoase (izvorul Casacada);
  5. Ape minerale feruginoase, carbogazoase (izvorul 14, izvorul Cheșcheș);

6. Ape minerale feruginoase-vitriolice (izvorul 8 bis);
  7. Ape minerale vitriolice-silicioase (izvorul 5);
  8. Ape minerale oligominerale (izvorul 300 de scări).
- Indicațiile terapeutice vizează în principal: afecțiuni ale aparatului digestiv (gastrite cronice hipoacide și hiperacide, ulcere gastrice și duodenale la minimum trei luni după perioada dureroasă, stări după stomac operat, colite cronice nespecifice); afecțiuni hepatobiliare (dischinezie biliară, colecistită cronică necalculoasă sau calculoasă, stări după ficat operat sau colecistectomie); afecțiuni ale căilor respiratorii (astmul alergic, traheobronșite cronice, bronșectazia, emfizemul pulmonar, rino-sinuzitele cronice); afecțiuni metabolice și de nutriție (diabet, forme ușoare și medii, obezitate); afecțiuni ale rinichiului și căilor urinare; afecțiuni neurologice periferice; afecțiuni post-traumatice; afecțiuni asociate (reumatisme degenerative sau articulare, afecțiuni cardiovasculare, endocrine, ginecologice, profesionale, nevroză astenică).

***Privind monitorizarea parametrilor fizici, chimici și microbiologici a șapte izvoare de ape minerale: 1 bis, 5, 10, 14, 15, Sonda 2 și Sfântul Spiridon din stațiunea Slănic Moldova:***

- Determinarea caracteristicilor fizice, chimice și biologice ale apelor izvoarelor: 1 bis, 5, 10, 14, 15, Sonda 2 și Sfântul Spiridon, s-a efectuat atât la sursă cât și în laborator, la intervale de 1 zi, 7 zile, 30 de zile, 90 de zile, 180 de zile și 360 de zile.  
Probele studiate în vederea evaluării posibilităților de îmbuteliere sau depozitare temporară, au fost recoltate în recipiente de sticlă și de plastic (PET) și păstrate în diferite condiții (la temperatura camerei, 20 °C sau la frigider, 4 °C), pentru o perioadă de 360 de zile.  
În vederea monitorizării calității apelor minerale s-au parcurs următoarele etape: recoltarea probelor de apă, transportul probelor, depozitarea probelor, determinarea parametrilor biologici, fizici și chimici.
- Pentru a evalua calitatea microbiologică a apelor minerale de la Slănic Moldova s-au făcut determinări privind numărul total de germeni și indicatori de poluare fecaloid-menajeră (bacterii coliforme, *Escherichia coli*, streptococi fecali, bacterii anaerobe sulfito-reducătoare - *Clostridium perfringens*, *Pseudomonas aeruginosa*). Au fost analizate 1680 de probe la intervale de 1 zi, 7 zile, 30 de zile, 90 de zile, 180 de zile și 360 de zile, fiecare probă de apă, respectiv diluție zecimală ( $10^{-3}$ ) a fost însămânțată în 3 repetiții. Indicatorii microbiologici studiați sunt în conformitate cu **Hotărârea nr. 1020** din 1 septembrie 2005 pentru aprobarea ***Normelor tehnice de exploatare și comercializare a apelor minerale naturale***, cu modificările și completările ulterioare. Pentru determinarea indicatorilor microbiologici s-au folosit metode de analiză standardizate, utilizându-se diferite tehnici analitice: metoda diluțiilor multiple, metoda de filtrare prin membrană, și metoda tuburilor multiple.
- Pentru evaluarea caracteristicilor fizice s-au determinat următorii parametri: temperatura apei, debitul izvoarelor, oxigen dizolvat, pH-ul, potențialul, conductivitatea, totalitatea solidelor dizolvate (TDS), turbiditatea, salinitatea,

rezistivitatea. Acești parametri au fost determinați electrochimic, utilizând pentru determinările la sursă: trusă portabilă, aparat OXI 3210 WTW pentru determinarea oxigenului dizolvat (Cole-Parmer); conductometru portabil C100 (Cole-Parmer), pentru conductivitate, TDS, salinitate și temperatură; turbidimetru 430 Portable Turbidity Meter T WTW 600325 (WTW - Xylem Inc) pentru determinarea turbidității. Pentru determinările fizice ale probelor stocate s-a utilizat echipamentul multiparametru Thermo Scientific Orion Versa Star Pro Benchtop Meter (Thermo Fisher Scientific).

- Pentru evaluarea caracteristicilor chimice s-au determinat următorii ioni: amoniu, azotat, azotit, sulfat, hidrogenocarbonat, clor, fluor, aluminiu, argint, arsen, bariu, beriliu, bor, cadmiu, calciu, cesiu, cobalt, crom, cupru, fier, galiu, litiu, magneziu, mangan, mercur, nichel, potasiu, plumb, rubidiu, seleniu, sodiu, stronțiu, taliu, uraniu, vanadiu, zinc și dioxidul de carbon. Determinarea ionilor majori din compoziția apelor minerale s-a realizat prin aplicarea metodei spectrofotometrice UV-Vis, echipamentul utilizat fiind spectrofotometrul DR3900 (HACH). Determinările electrochimice și spectrofotometrice UV-Vis, s-au efectuat în laboratoarele Școlii de Studii Doctorale de la Universitatea „Vasile Alecsandri” din Bacău.
- Elementele aflate în cantități extrem de reduse, *în urme*, (Ni, Cu, Zn, Sr, Ag, Cd, Ba, Pb, Be, V, Co, Ga, As, Rb, Cs, Hg, Tl, U), au fost determinate prin spectrometrie de masă cu plasmă cuplată inductiv (ICP-MS) în cadrul Laboratorului de calitatea apei Bacău, Direcția Bazinală Siret.
- Au fost analizate un număr de 392 de probe de apă de la izvoarele luate în studiu, 56 de probe/izvor (1 bis, 5, 10, 14, 15, Sonda 2 și Sfântul Spiridon). S-au efectuat un număr de 3920 determinări fizice și 3360 determinări chimice, valoarea înregistrată fiind media a trei repetiții.
- Datele obținute au fost prelucrate cu ajutorul programului IBM SPSS Statistics 20 și OriginPro 2019b.
- În urma analizei evoluției acestor parametri în timp, se constată păstrarea caracteristicilor principale ale apelor minerale de la Slănic Moldova. Chiar dacă de-a lungul timpului unii parametri au suferit modificări, acestea nu au avut consecințe asupra caracteristicilor generale ale unui izvor, fiecare izvor de apă minerală păstrându-și *amprenta caracteristică*. Apele izvoarelor sunt pure microbiologic și pot fi consumate la recomandarea medicului, în cantități limitate.
- Toate apele studiate prezintă scăderi ale mineralizării între anii 1981-2006 cu o ușoară revenire și perioadă de stabilitate între anii 2006-2021. Cel mai bine și-au păstrat caracteristicile de-a lungul timpului izvoarele 10, 15 și Sonda 2.

Cel mai mineralizat izvor, izvorul 14 a suferit și el modificări ale mineralizării dar cu toate acestea rămâne cel mai mineralizat izvor de apă minerală din Slănic Moldova. Izvorul Sf. Spiridon care se încadrează în categoria apelor oligominerale, prezintă o stabilitate fizică, chimică și microbiologică de-a lungul perioadei studiate, ceea ce ar permite îmbutelierea lui ca apă plată, de masă.

***În ceea ce privește perspectiva de îmbuteliere a acestor ape minerale se poate spune că:***

- Toate apele minerale sunt microbiologic pure atât la sursă cât și în probele păstrate în recipiente de sticlă și plastic în diferite condiții (la temperatura camerei, 20 °C sau la frigider, 4 °C) pe o perioadă de 360 de zile.
- Depozitarea la rece este mai favorabilă pentru toate probele.
- Nu se remarcă diferențe semnificative între probele păstrate în recipiente de sticlă și cele de plastic în ceea ce privește calitatea microbiologică, dar calitățile fizico-chimice sunt menținute mult mai bine în recipientele de sticlă.
- Posibilitățile de îmbuteliere și stocare sunt diferite de la izvor la izvor astfel încât limita maximă admisă a fluctuațiilor să se încadreze într-o variație de  $\pm 20\%$  a parametrilor fizico-chimici: conductivitate, TDS, pH, reziduu sec solubil total sau a următorilor indicatori chimici: cloruri, sulfati, hidrogenocarbonat, calciu, magneziu, sodiu, potasiu, precum și o variație de  $\pm 50\%$  a dioxidului de carbon pentru apele minerale carbogazoase, care au o pondere mai mare de 10 % în miliechivalenți/litru în compoziția apei minerale naturale sau a apei minerale terapeutice, conform art. 19 din *Ordinul nr. 87 din 20 mai 2008 pentru aprobarea instrucțiunilor tehnice privind clasificarea și evaluarea resurselor/rezervelor de apă minerală naturală, apă minerală terapeutică, apă geotermală, gazele care le însoțesc și de gaze necombustibile:*

**Izvorul 1 BIS** - Îmbuteliere în cantități reduse, datorită debitului mic al izvorului; posibil efectuarea unor lucrări de recaptare a sursei. Stocare pe o perioadă de maxim 6 luni în recipiente de sticlă.

**Izvorul 5** - Stocare pe o perioadă de 360 de zile în recipiente de sticlă. Izvorul 5 necesită lucrări de reamenajare și consolidare a captării, sursa de apă se inundă în timpul ploilor, alterându-se calitățile apei.

**Izvorul 10** - Se recomandă consumul în stare proaspătă sau stocarea pentru maxim 7 zile. Datorită debitului mic al izvorului nu este posibilă îmbutelierea. Se recomandă efectuarea unor lucrări de recaptare a sursei și consumul apei în stare proaspătă.

**Izvorul 14** - Debitul constant al izvorului și relativ mare permite îmbutelierea acestuia. Stocare pe o perioadă de maxim 3 luni în recipiente de sticlă și maxim 7 zile în recipiente de plastic.

**Izvorul 15** - Stocare pe o perioadă de maxim 3 luni în recipiente de sticlă și maxim 30 de zile în recipiente de plastic. Izvorul curge spontan, ocazional, motiv pentru care sursa izvorului 15 necesită lucrări de reamenajare.

**Izvorul Sonda 2** - Izvorul Sonda 2 curge spontan cu debit mare și constant, ceea ce ar permite îmbutelierea lui în orice tip de recipient pentru consum, pentru o perioadă de 360 de zile, în care apa este stabilă fizic, chimic și microbiologic.

**Izvorul Sfântul Spiridon** - Izvorul Sfântul Spiridon curge spontan cu debit mare și constant, ceea ce ar permite îmbutelierea lui în orice tip de recipient pentru consum, ca apă plată. Este o apă slab mineralizată (TDS < 500 mg/L), stabilă în orice tip de recipient pentru o perioadă de 360 de zile.

## CONTRIBUȚII ORIGINALE

### *Principalele elemente de noutate ale tezei sunt următoarele:*

- Studiul realizează o primă investigație privind impactul temperaturii și timpului de depozitare asupra stabilității unor caracteristici fizico-chimice ale apelor minerale din Slănic Moldova, stocate în recipiente de sticlă și plastic (PET), specifice pentru ape de uz alimentar.
- Utilizarea determinărilor fizice și chimice realizate cu metode instrumentale accesibile (electrochimice și spectrofotometrice/UV-Vis), rapide și prietenoase cu mediul (consum redus de reactivi și energie), pentru a stabili timpul optim de păstrarea al apelor minerale de la izvoarele 1 bis, 5, 10, 14, 15, Sonda 2 și Sf. Spiridon din Slănic Moldova în vederea îmbutelierii lor.
- Completarea compoziției chimice a apelor minerale studiate cu elemente noi, evidențiate pentru prima dată prin spectrometrie de masă cu plasmă cuplată inductiv (ICP-MS). Scanarea multielement evidențiază prezența în apele minerale de la Slănic Moldova a altor elemente, față de cele dozate anterior, aflate în cantități extrem de reduse, *în urme* (Ni, Cu, Zn, Sr, Ag, Cd, Ba, Pb, Be, V, Co, Ga, As, Rb, Cs, Hg, Tl, U) care nu au fost menționate până în prezent în literatura de specialitate.
- Realizarea aplicației, *WaterShed*, pentru sistemul Android, acesta permițând clasificarea izvoarelor de apă minerală după compoziția chimică. Programul permite identificarea simultană a mai multor izvoare de ape minerale și localizarea lor pe hartă. Prin sincronizare cu serviciul online Google Maps, se poate crea o hartă a izvoarelor de ape minerale atât la sursă cât și la locul de captare.
- Monitorizarea calității apei izvorului Sfântul Spiridon pentru 360 de zile și identificarea ca apă plată, oligominerală, stabilă fizic, chimic și microbiologic, cu posibilități de îmbuteliere.

## PERSPECTIVE

### *Rezultatele obținute în cadrul tezei deschid noi direcții ce cercetare, ce vizează:*

- Posibilitatea utilizării izvorului 5 ca apă micelară.
- Valorificarea conținutului în ioni de argint, biologic activ, cu efect antiseptic și reparator tisular al izvoarelor 1 bis, 10 și 14.
- Pe baza datelor din literatură și a rezultatelor testelor preliminare ce au urmărit evaluarea potențialului apelor de la Slănic Moldova de a fi utilizate în scop experimental s-a confirmat posibilitatea utilizării acestora ca mediu de reacție și/sau solvent pentru extracția de principii active din surse vegetale.

## DISEMINAREA ȘI VALORIFICAREA REZULTATELOR ORIGINALE

### Articole publicate

1. **Lavinia MISĂILĂ**, Florin Marian NEDEFF, Narcis BÂRSAN, Ioan Gabriel SANDU, Luminița GROSU, Oana-Irina PATRICIU, Lucian GAVRILĂ, Adriana-Luminița FÎNARU, WATERSHED - Android Application for the Mineral Waters Classification, *Revista de Chimie* (ISSN: 2668-8212, **Factor de impact**<sub>2019</sub> = **1,755**), **2019**, **70** (6), 2212-2217, <https://doi.org/10.37358/RC.19.6.7307>, WOS: 000475860100067;

2. **Lavinia MISĂILĂ**, Narcis BÂRSAN, Florin Marian NEDEFF, Dumitra RĂDUCANU, Luminița GROSU, Oana-Irina PATRICIU, Lucian GAVRILĂ, Adriana-Luminița FÎNARU, Quality assessment of Slanic-Moldova mineral waters stored in reusable bottles, *Scientific Study & Research - Chemistry & Chemical Engineering, Biotechnology, Food Industry* (ISSN: 1582-540X, ESCI, Q4, **Journal Citation Indicator**<sub>2021</sub> = **0,08**), **2020**, **21** (2), 253-262, WOS: 000546789300010.

3. **Lavinia MISĂILĂ**, Narcis BÂRSAN, Florin Marian NEDEFF, Dumitra RĂDUCANU, Cristian RADU, Luminița GROSU, Oana-Irina PATRICIU, Lucian GAVRILĂ, Adriana-Luminița FÎNARU, Perspectives for quality evaluation of some mineral waters from Slanic Moldova, *Water* (ISSN: 2073-4441, **Factor de impact**<sub>2021</sub> = **3,530**), **2022**, **14** (19), 2942, <https://doi.org/10.3390/w14192942>, WOS: 000867160200001.

### Articole în curs de publicare

1. **Lavinia MISĂILĂ**, Narcis BÂRSAN, Dumitra RĂDUCANU, Luminița GROSU, Oana-Irina PATRICIU, Irina-Claudia ALEXA, Adriana-Luminița FÎNARU, Eco-friendly and efficient monitoring of physico-chemical parameters of some mineral water from Slanic Moldova (Romania) during storage in different conditions – a case study, *Analytical Letters, section Environmental Analysis* (Print ISSN: 0003-2719 Online ISSN: 1532-236X), **Factor de impact**<sub>2021</sub> = **2,267** (Submission ID: 231517803, 2023).

2. **Lavinia MISĂILĂ**, Dumitra RĂDUCANU, Narcis BÂRSAN, Luminița GROSU, Oana-Irina PATRICIU, Lucian GAVRILĂ, Adriana-Luminița FÎNARU, Microbiological evaluations of some mineral waters from Slanic Moldova stored at different temperature in glass and plastic bottles, **2023** (manuscript FEB\_23\_00056).

### Participări la manifestări științifice

1. **Lavinia MISĂILĂ**, Oana-Irina PATRICIU, Luminița GROSU, Lucian GAVRILĂ, Adriana-Luminița FÎNARU, *Water Shed - Android application for the mineral waters classification*, 9th International Conference of the Chemical Societies of the South-Eastern European Countries (ICOSECS 9) - „Chemistry a Nature Challenger”, 8-11 mai **2019**, Târgoviște (România), <http://events.icstm.ro/index.php/ICOSECS/9>, **comunicare orală**;

2. **Lavinia MISĂILĂ**, *Iodul-element esențial în creștere și dezvoltare* - Locul al II-lea, Secțiunea Preuniversitar, THE INTERNATIONAL Conferences “Vasile Alecsandri” University of Bacău,



Faculty of Engineering, OPROTEH-2019, CISA-2019, CIER-2019, 22 – 24 mai **2019**, Bacău (România), <http://cisaconf.ub.ro/>, **comunicare orală**;

**3. Lavinia MISĂILĂ**, Oana-Irina PATRICIU, Luminița GROSU, Lucian GAVRILĂ, Adriana-Luminița FÎNARU, *Aplicarea tehnologiei informaționale în studiul apelor minerale din Slănic-Moldova*, Simpozion Ziaua Apelor Minerale, Slănic-Moldova, 28-30 iunie **2019**, **comunicare orală**;

**4. Lavinia MISĂILĂ**, Oana-Irina PATRICIU, Luminița GROSU, Lucian GAVRILĂ, Adriana-Luminița FÎNARU, *Chemical characteristics and health effects of mineral waters from Slănic-Moldova*, 21<sup>st</sup> Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering (RICCCE 21), 4-7 septembrie **2019**, Constanța-Mamaia (România), <http://riccce21.chimie.upb.ro/>, **poster**;

**5. Lavinia MISĂILĂ**, Dumitra RĂDUCANU, Narcis BÂRSAN, Luminița GROSU, Oana-Irina PATRICIU, Lucian GAVRILĂ, Adriana-Luminița FÎNARU, *Microbiological quality evaluation of mineral waters. Case study: Slanic Moldova water stored in reusable bottles*, The 16<sup>th</sup> International Conference of Constructive Design and Technological Optimization in Machine Building Field, OPROTEH 2021 - BACAU, 25-27 mai **2021** (online), <http://oproteh.ub.ro/>, **comunicare orală**;

**6. Lavinia MISĂILĂ**, Narcis BÂRSAN, Dumitra RĂDUCANU, Cristian RADU, Luminița GROSU, Oana-Irina PATRICIU, Lucian GAVRILĂ, Adriana-Luminița FÎNARU, *Comparative assessment of major and trace elements in some mineral waters from Slănic Moldova*, 5<sup>th</sup> International Conference of the Doctoral School, "Gheorghe Asachi" Technical University of Iasi, Romania, 18-20 mai **2022** (online), <https://conferinta-csd.tuiasi.ro/>, **comunicare orală**;

**7. Lavinia MISĂILĂ**, *Assessment of physico-chemical characteristics of natural mineral waters from Slanic Moldova stored in glass and plastic bottles*, Congresul Național de Medicină Fizică, de Recuperare și Balneologie, Slănic Moldova/Techirghiol, 03-10 septembrie, **2022**, Scientific session 3, <http://bioclima.ro/SP2022.pdf>, **comunicare orală**;

**8. Lavinia MISĂILĂ**, Dumitra RĂDUCANU, Narcis BÂRSAN, Luminița GROSU, Oana-Irina PATRICIU, Lucian GAVRILĂ, Adriana-Luminița FÎNARU, *Microbiological quality assessment of some mineral waters from Slanic Moldova*, A XXXVI-a Conferința Națională de Chimie (CNChim-2022), 04-07 octombrie **2022**, Călimănești-Căciulata (România), <https://chimcomplex.com/cnchim-2022/>, **poster**.

### Proiecte și referate susținute

în cadrul programului de cercetare științifică (Școala de Studii Doctorale, IOSUD-UBc):

1. *Impactul factorilor de mediu asupra calității apelor minerale din zona Slănic Moldova* - Proiect de cercetare științifică/03.06.2019;
2. *Studiu bibliografic privind evaluarea caracteristicilor și exploatarea apele minerale din zona Slănic Moldova* - Referat I/16.01.2020;
3. *Metodologia experimentală utilizată pentru evaluarea calității apelor minerale. Studiu de caz-apele minerale din zona Slănic Moldova* - Referat II/11.06.2020;
4. *Rezultate parțiale despre evaluarea caracteristicilor și exploatarea apelor minerale din zona Slănic Moldova* – Referat III/22.04.2021.

## BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

- Albertini, M.C., Dacha, M., Teodori, L., Conti, M.E., Drinking mineral waters: biochemical effects and health implications, *International Journal of Environmental Health Research*, **2007**, 1 (1), 153-169;
- Apollaro, C., Buccianti, A., Vespasiano, G., Vardè, M., Fuoco, I., Barca, D., Bloise, A., Miriello, D., Cofone, F., Servidio, A., De Rosa, R., Comparative geochemical study between the tap waters and the bottled mineral waters in Calabria (southern Italy) by compositional data analysis (CoDA) developments, *Applied Geochemistry*, **2019**, 107, 19-33;
- Apollonia, M., Schiltz, F., Measuring sustainable development goals performance: How to monitor policy action in the 2030 Agenda implementation?, *Ecological Economics*, **2019**, 164, 106373, <https://doi.org/10.1016/j.ecolecon.2019.106373>;
- Astel, A., Michalski, R., Lyko, A., Jablonska-Czapla, M., Bigus, K., Szopa, S., Kwiecinska, A., Characterization of Bottled Mineral Waters Marketed in Poland Using Hierarchical Cluster Analysis, *Journal of Geochemical Exploration*, **2014**, 143, 136-145;
- Bandrabur *et al.*, Harta apelor minerale și termale din România, *Atlasul Geologic*, Institutul de Geologie și Geofizică, București, **1984**;
- Băltăceanu, G., *Apele minerale de la Slănic Moldova, Acțiunea lor asupra secreției gastrice și biliare (Studii clinice și experimentale)*, Institutul de Arte Grafice „Universala”, București, **1912**;
- Băltăceanu, G., *Tratamentul ulcerului simplu și stomacului prin Slănic Nr. 3*, Memoriu prezentat pentru abilitarea ca docent de clinică terapeutică la Facultatea de Medicină din București, Editura Universală-Iancu Ionescu, București, **1919**;
- Berlescu, E., Chioreanu, T., Cociașu, E., Dene, A., Dinculescu, Tr., Ștefănescu, S., Tătăranu, I., *Îndreptar pentru trimiteri la cura balneo-climaterică*, Editura Medicală, București, **1965**, 28-41, 172-173;
- Berlescu, E., *Dicționar enciclopedic medical de balneoclimatologie*, Editura Științifică și Enciclopedică, București, **1982**;
- Berlescu, E., *Mică enciclopedie de balneologie a României*, Editura All, București, **1996**, 197-199;
- Birke, M., Reimann, C., Demetriades, A., Rauch, U., Lorenz, H., Harazim, B., Glatte, W., Determination of major and trace elements in European bottled mineral water - Analytical methods, *Journal of Geochemical Exploration*, **2010**, 107 (3), 217-226;
- Bodor, K., Bodor, Z., Szep, Al., Szep, R., Classification and hierarchical cluster analysis of principal Romanian bottled mineral waters, *Journal of Food Composition and Analysis*, **2021**, 100, 103903, 1-9;
- Burgess, C., Thomas, O., Causse, J., *UV-Visible Spectrophotometry of Water and Wastewater*, Second Edition, Elsevier Science, Amsterdam, **2017**, 1-72;
- Busnea, R.D., *Povestea unui colț de rai, Slănic Moldova*, Editura Magic Print, Onești, **2013**, 15-21;
- Bycroft, M., Iatrochemistry and the evaluation of mineral waters in France, 1600-1750, *Bulletin of the History of Medicine*, **2017**, 91 (2), 303-330;
- Carstea, E.M., Levei, E.A., Hoaghia, M.-A., Savastru, R., Quality assessment of Romanian bottled mineral water and tap water, *Environmental Monitoring and Assessment*, **2016**, 188, 521, <https://doi.org/10.1007/s10661-016-5531-9>;

Choo-in, S., The relationship between the total dissolved solids and the conductivity value of drinking water, surface water and wastewater, *The 2019 International Academic Research Conference in Amsterdam*, **2019**, 11-16;

Ciotolia, G., Guerrac, M., Distribution and physico-chemical data of Italian bottled natural mineral waters, *Journal of Maps*, **2016**, 12 (5), 917-935;

Colin, C.F., Quevauviller, Ph., *Monitoring of Water Quality - The Contribution of Advanced Technologies*, Elsevier Science, Amsterdam, **1998**;

Cvejanoc, J.D., Skrbic, B.D., Application of Principal Component and Hierarchical Cluster Analyses in the Classification of Serbian Bottled Waters and a Comparison with Waters from Some Other European Countries, *Journal of the Serbian Chemical Society*, **2017**, 82, 711-721;

Diduch, M., Polkowska, Z., Namiesnik, J., Chemical quality of bottled waters: a review, *Journal of Food Science*, **2011**, 76 (9), 178-196;

Directiva 2009/54/CEE a Consiliului și Parlamentului European din 18 iunie 2009, privind exploatarea și comercializarea apelor minerale naturale;

Directiva 2003/40/CE din 16 mai 2003, de stabilire a listei, limitelor de concentrație și cerințelor de etichetare pentru constituenții apelor minerale naturale, precum și a condițiilor de utilizare a aerului îmbogățit cu ozon pentru apele minerale naturale și apele de izvor;

Enciu, P., Feru, A., Mitrofan, H., Oraseanu, I., Palcu, M., Tenu, A., A brief history of Romanian hydrogeology, in: *History of Hydrogeology*, 1st ed. (Editors: Howden, N., Mather, J.R.), Taylor & Francis Group, LLC, Boca Raton (FL), **2013**, 229-242;

Fătu, A., Băile de la Slănic Moldova, Stagiunea anului 1910, *Viața Românească*, anul IV, XVIII, **1910**;

Felipe-Sotelo, M., Henshall-Bell, E.R., Evans, N.D.M., Read, D., Comparison of the chemical composition of British and continental European bottled waters by multivariate analysis, *Journal of Food Composition and Analysis*, **2015**, 39, 33-42;

Feru A., Bottled natural mineral waters in Romania, *Environmental Geology*, **2004**, 46, 670-674;

Feru, A., *Ghidul apelor minerale naturale*, Editura Novis SRL, Cluj Napoca, **2012**;

Foster, A., Rankin, M., Evaluation and Adaptation of a Membrane Filter Technique for Detection of *Clostridium Perfringens*, *Journal of the American Society of Brewing Chemists*, **1989**, 47 (3), 70-72, doi.org/10.1094/ASBCJ-47-0070;

Fugedi, U., Kutı, L., Jordan, G., Kerek, B., Investigation of the hydrogeochemistry of some bottled mineral waters in Hungary, *Journal of Geochemical Exploration*, **2010**, 107 (3), 305-316;

Gerba, C.P., Pepper, I.L., Chapter 13 - Microbial Contaminants, in: *Environmental and Pollution Science* (Third Edition) (Editors: Brusseau, M.L., Pepper, I.L., Gerba, C.P.), Academic Press, London, **2019**, 191-217;

Guidea, A., Găceanu, R.D., Pop, H.F., Sârbu, C., Mineral waters classification using Fuzzy linear discriminant analysis, *Studia UBB Chemia*, LXV, **2020**, 2, 45-56;

*Guidelines for the safety assessment of natural mineral waters*, French Food Safety Agency, **2008**, <https://www.anses.fr/en/system/files/EAUX-Ra-EauxMineralesEN.pdf>;

H.G. 1020/2005: Norme tehnice de exploatare și comercializare a apelor minerale naturale, modificată și completată prin H.G. nr. 532 din 2 iunie **2010**;

H.G. 532/2010, publicată în M. Of. nr. 400/16.06.2010;

- Hall, G.E.M., Vaive, J.E., Pelchat, J.C., Performance of ICP mass spectrometric methods used in the determination of trace elements in surface waters in hydrogeochemical surveys, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **1996**, 11 (9), 779-786;  
<https://www.hatarilabs.com/ih-en/what-is-a-piper-diagram-and-how-to-create-one>  
 accesat 22.05.2019;  
<http://primariaslanicmoldova.ro>, accesat 25.11.2019;  
<https://primariaslanicmoldova.ro/date-geologice/>, accesat 04.12.2021;
- Hunter, P.R., The Microbiology of Bottled Natural Mineral Waters, *Journal of Applied Bacteriology*, **1993**, 74 (4), 345-352;
- Hurmuzescu, D., Severin, E., La radioactivitate du sol et des eaux minerales de Slanic, *Analele Științifice ale Universității „Alexandru I. Cuza” din Iași*, **1906**, 4 (I), 85-86;
- Istrati, C., Raport asupra inspecțiunei făcută stabilimentelor balneare din țară, *Monitorul Oficial*, vineri, 6 (18) mai, **1888**;
- Kilic, S., Survey of trace elements in bottled natural mineral waters using ICP-MS, *Environmental Monitoring and Assessment*, **2019**, 191, 452, <https://doi.org/10.1007/s10661-019-7578-x>;
- Kis, B.M., Baciuc, C., The mineral waters from the Eastern Carpathians: a historical and chemical overview, *ECOTERRA Journal of Environmental Research and Protection*, **2013**, 36, 9-16;
- Konya, S., *Apele de la Slănic*, *Critica recentelor analize chimice asupra izvoarelor minerale No. I și No. III de la Slănic (Moldova)*, Tipo-Litografia H. Goldner, Iași, **1895**;
- Levei, E.A., Hoaghia, M.-A., Senila, M., Miclean, M., Tanaselia, C., Carstea, E.M., Chemical composition of some Romanian bottled natural mineral waters, *Studia UBB Chemia*, **2016**, LXI (3), 391-400;
- Light, T.S., Licht, S., Bevilacqua, A.C., Morash, K.R., The Fundamental Conductivity and Resistivity of Water, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **2005**, 1, 16-19;
- Liu, H., Liu, Q., Rapid Microbial Growth in Reusable Drinking Water Bottles, *Annals of Civil and Environmental Engineering*, **2017**, 1, 55-62;
- Lujerdean, A., Bunea, A., Fogorosi, C., Chemical characterization of carbonated and uncarbonated mineral water from Stâna de Vale sources, *Bulletin of the University of Agricultural Sciences and Veterinary Medicine Cluj-Napoca Animal Science and Biotechnologies*, **2006**, 63, 223-227;
- Lyubomirova, V., Mihaylova, V., Djingova, R., Chemical characterization of Bulgarian bottled mineral waters, *Journal of Food Composition and Analysis*, **2020**, 93, 103595, <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2020.103595>;
- Maraver, F., Aguas minerales envasadas: Historia, *Medicina Naturista*, **2019**, 13, 50-55;
- Marty, N.: The True Revolution of 1968: Mineral Water Trade and the Early Proliferation of Plastic, 1960s-1970s, *Business History Review*, **2020**, 94 (3), 483-505, <https://doi.org/10.1017/S0007680520000549>;
- Mena, K.D., Gerba, C.P., Risk assessment of *Pseudomonas aeruginosa* in water, *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, **2009**, 201, 71-115, doi: 10.1007/978-1-4419-0032-6\_3. PMID: 19484589;
- Mereș, R., Zaharia, L., Mineral waters in Brașov county, Characteristics and use, *Conference: Air and Water Components of the Environment*, **2018**, 271-278, doi:10.24193/AWC2018\_31;

Misăilă, L., Nedeff, F. M., Barsan, N., Grosu, L., Patriciu, O. I., Gavrilă, L., Fînaru, A. L.: WATERSHED - Android Application for the Mineral Waters Classification, *Revista de Chimie*, **2019**, 6, 2212-2217;

Misăilă, L., Bârsan, N., Nedeff, F.M., Răducanu, D., Grosu, L., Patriciu O.I., Gavrilă, L., Fînaru, A.L., Quality assessment of Slanic-Moldova mineral waters stored in reusable bottles, *Scientific Study & Research - Chemistry & Chemical Engineering, Biotechnology, Food Industry*, **2020**, 21 (2), 253-262;

Moisseeff, M., *Le Guide de l'eau minerale naturelle francaise*, Hachette Livre, Paris, **2008**;

Munteanu, C., *Ape minerale terapeutice*, Editura Balneară, București, **2013**;

Nicoară, Y., Busnea, R., *Slănic-Moldova - Mic îndreptar turistic*, Editura Sport-Turism, București, **1981**, 136-137;

Ordinul nr. 87/2008, publicat în M. Of. nr. 403/29.05.2008;

Ordinului ANRM nr.7-2021 - Lista apelor minerale recunoscute în România, Monitorul oficial al României, partea I, Nr.55/19.01.2021;

Özdemir, Ö., Application of Multivariate Statistical Methods for Water Quality Assessment of Karasu-Sarmisakli Creeks and Kizilirmak River in Kayseri, Turkey, *Polish Journal of Environmental Studies*, **2016**, 25, 1149-1160;

Pantelic, N.Đ., Jacimovic, S., Strbacki, J., Assessment of spa mineral water quality from Vrnjacka Banja, Serbia: geochemical, bacteriological, and health risk aspects, *Environmental Monitoring and Assessment*, **2019**, 191, 648, doi.org/10.1007/s10661-019-7848-7857;

Pascu, M.R., *Apele subterane din România*, Editura Tehnică, București, **1983**, 412;

Petraccia, L., Liberati, G., Masciullo, S.G., Grassi, M., Fraioli, A.: Water, mineral waters and health, *Clinical Nutrition*, **2006**, 25 (3), 377-385;

Pip, E.: Survey of Bottled Drinking Water Available in Manitoba, Canada, *Environmental Health Perspectives*, **2000**, 108 (9), 863-866;

Piper, A.M., A Graphic Procedure in the Geochemical Interpretation of Water Analyses, *Eos, Transactions American Geophysical Union*, **1944**, 25, 914-928, <http://dx.doi.org/10.1029/TR025i006p00914>;

Planuri de Siguranță a Apei și a Sistemelor de Sanitație pentru Comunități Rurale, Informații de bază necesare elaborării unui plan de siguranță a apei și a sistemelor de sanitație, Compendiu - Vol. B, WECF, Germany, **2016**, 15-16;

Preoteasa, E.A., Ionescu-Tirgoviste, C., A case study of conductivity in mineral water, *Proceedings of the Romanian Academy, Series B: Chemistry, Life Sciences and Geoscience*, **2016**, 18 (1), 15-23;

Pricăjan, A., Airinei, Șt., *Bogăția hidrominerală balneară din România*, Editura Științifică și Enciclopedică, București, **1981**;

Pricăjan, A., *Apele minerale și termale din România*, Editura Tehnică București, **1972**;

Pricope, F., *Hidrobiologie*, Ediția a II-a, Editura Rovimed Publishers, Bacău, **2007**;

Quanttrini, S., Pampaloni B., Brandi, M.L., Natural mineral waters: chemical characteristics and health effects, *Clinical cases in mineral and bone metabolism*, **2016**, 13 (3), 173-180;

Raport Institutul Național de Recuperare, Medicină Fizică și Balneologie, la comanda UAT Slănic Moldova, **2013**;

Raport Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Ecologie Industrială, la comanda UAT Slănic Moldova, contract nr. 2409/06.03.2018, S.C. GEO-LINE SRL;

Raport privind investigația sectorială pe piața exploatarea resurselor de ape minerale naturale din România, declanșată prin Ordinul Președintelui Consiliului Concurenței nr. 177/29.02.2016, [http://www.consiliulconcurenței.ro/wpcontent/uploads/2020/01/raport\\_final\\_site\\_sectoriala\\_ape\\_minerale.pdf](http://www.consiliulconcurenței.ro/wpcontent/uploads/2020/01/raport_final_site_sectoriala_ape_minerale.pdf);

Roje, V., Šutalo, P., Trace and major elements in Croatian bottled waters, *Journal of Geochemical Exploration*, **2019**, 201, 79-87;

Rongchun, W., Shuizi, D., Cheng, L., Danhui, Y., Hong, L., The contribution of *Pseudomonas aeruginosa* infection to clinical outcomes in bronchiectasis: a prospective cohort study, *Annals of Medicine*, **2021**, 53 (1), 459-469, doi: 10.1080/07853890.2021.1900594;

Rosborg, I., Nihlgård, B., Gerhardsson, L., Gernersson, M.L., Ohlin, R., Olsson, T., Concentrations of inorganic elements in bottled waters on the Swedish market, *Environmental Geochemistry and Health*, **2005**, 27, 217-227;

Saabner-Tuduri, Al., *Apele minerale și stațiunile climaterice din România*, Editia II-a, Tipografia Gutenberg, București, **1906**, 646;

Sărac, E.C., Din istoriografia balneologiei la români în secolele XVIII – XIX, *Transilvania* 4-5, **2016**, 111-115;

Sipos, L., Kovács, Z., Sági-Kiss, V., Csiki, T., Kókai, Z., Fekete, A., Héberger, K., Discrimination of mineral waters by electronic tongue, sensory evaluation and chemical analysis, *Food Chemistry*, **2012**, 135 (4), 2947-2953;

Sîrcu, R.E., *Studiul hidrogeochimic al apelor minerale din Carpații Orientali, cu privire specială asupra zonei Slănic Moldova*, Teză de doctorat, Universitatea „Alexandru Ioan Cuza”, Iași, **2006**;

Stoica, C., *Enciclopedia Văii Trotușului*, Ediția a II-a, Editura Magic Print, Onești, **2010**;

Stoica, C., *Slănic Moldova „Perla” Carpaților Orientali*, Editura Magic Print, Onești, **2021**, 308-347;

Stoicescu, C., *Farmacodinamica apelor minerale de cură internă din România*, Editura Academiei Republicii Socialiste România, București, **1982**, 18-19;

*Strategia Societății Naționale a apelor minerale S.A. 2016-2020*;

Stuyfzand, P.J., A new hydrochemical classification of water types, *Regional Characterization of Water Quality (Proceedings of the Baltimore Symposium, May 1989)*, International Association of Hydrological Sciences Publications, **1989**, 182, 89-98;

Stuyfzand, P.J., *Hydrochemistry and hydrology of the coastal dune area of the Western-Netherlands*, Ph.D Thesis, Vrije Universiteit Amsterdam, **1993**;

Șumuleanu, C., Botezatu, M., Gheorgiu, A., *Analiza chimică a apelor minerale de la Slănic (Jud. Bacău)*, Tipografia „Cultura”, București, **1933**;

Tăutu, C., *Slănic Moldova*, Monografie, scrisă între anii 1930-1934, Tipografia Ziarului „Universul”, București, **1934**;

Thirumalini, S., Kurian, J., Correlation between Electrical Conductivity and Total Dissolved Solids in Natural Waters, *Malaysian Journal of Science*, **2009**, 28 (1), 55-61;

Țeposu, E., Pușcariu, V., *România balneară și turistică*, Editura Cartea Românească, București, **1932**, 250-255;

Untila, C., Caraman, M., Nedeff, V., Barsan, N., Sandu, I., Chitimus, A.D., Cretu, V.V., Tomozei, C., Sandu, A.V., Evaluation of Heavy Metals and Organic Compounds in Water Samples Collected from Various Sources from Republic of Moldova and Romania, *Revista de Chimie*, **2019**, 70 (10), 3570-3574;

- van der Aa, M., Classification of mineral water types and comparison with drinking water standards, *Environmental Geology*, **2003**, 44, 554-563;
- Versari, A., Parpinello, G.P., Galassi, S., Chemometric survey of Italian bottled mineral waters by means of their labelled physico-chemical and chemical composition, *Journal of Food Composition and Analysis*, **2002**, 15, 251-264;
- Vierheilig, J., Frick, C., Mayer, R.E., Kirschner, A.K.T., Reischer, G.H., Derx, J., Mach, R.L., Sommer, R., Farnleitner, A. H., *Clostridium perfringens* Is Not Suitable for the Indication of Fecal Pollution from Ruminant Wildlife but Is Associated with Excreta from Nonherbivorous Animals and Human Sewage, *ASM Journals, Applied and Environmental Microbiology*, **2013**, 79 (16), 5089-5092, doi:10.1128/AEM.01396-13;
- Wilschefski, S.C., Baxter, M.R., Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, Introduction to Analytical Aspects *The Clinical Biochemist Reviews*, **2019**, 40 (3), 115-133, doi:10.33176/AACB-19-00024;
- World Health Organization, Boron in Drinking-water, in: *Guidelines for drinking-water quality, 2nd ed. Addendum, Health criteria and other supporting information*, World Health Organization, Geneva, **1998**, 2, 294 pages;
- World Health Organization (WHO), *Guidelines for Drinking-Water Quality*, First Addendum to 4th Edition, WHO Press, Geneva, **2017**;
- Wynn, E., Raetz, E., Burckhardt, P.: The composition of mineral waters sourced from Europe and North America in respect to bone health: composition of mineral water optimal for bone, *British Journal of Nutrition*, **2008**, 101 (8), 1195-1199;
- Ziarul Financiar: <https://www.zf.ro/companii/romania-se-afla-pe-locul-10-in-uniunea-europeana-la-consumul-de-apa-imbuteziata-la-nivelul-ue-cea-mai-consumata-apa-este-cea-minerala-naturala-82-din-consum-urmata-de-apa-de-izvor-si-de-apa-de-masa-18619647>, 30.11.2021.