



**UNIVERSITATEA NAȚIONALĂ DE ȘTIINȚĂ ȘI TEHNOLOGIE
POLITEHNICA BUCUREȘTI
FACULTATEA DE INGINERIE CHIMICĂ ȘI BIOTEHNOLOGII
Școala Doctorală „Inginerie Chimică și Biotehnologii”**

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

*Evaluarea prezenței în mediu a poluanților anorganici din zone
afectate de poluarea antropică*

*Assessment of the presence of inorganic pollutants in the
environment from areas affected by anthropogenic pollution*

Conducător de doctorat

Prof. Emerit Dr. Chim. Elena DIACU

Student-doctorand:

Ing. Chim. Nicoleta VASILACHE

Președinte	Prof. Dr. Ing. ALINA CATRINEL ION	de la	Universitatea Națională de Știință și Tehnologie ”Politehnica” București
Conducător de doctorat	Prof. Emerit Dr. ELENA DIACU	de la	Universitatea Națională de Știință și Tehnologie ”Politehnica” București
Referent	Prof. Dr. IRINEL BADEA	de la	Facultatea de Chimie, Universitatea din Bucuresti
Referent	CS I GABRIELA GEANINA VASILE	de la	Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Ecologie Industrială – ECOIND
Referent	Prof.Dr.Ing. GHEORGHE NECHIFOR	de la	Universitatea Națională de Știință și Tehnologie ”Politehnica” București

**BUCUREȘTI
2023**

CUPRINS*

MULȚUMIRI	5
CUVINTE CHEIE	6
INTRODUCERE	6
LISTĂ DE NOTAȚII	11

I. CERCETARE BIBLIOGRAFICĂ

CAPITOLUL 1

EVALUAREA PREZENȚEI POLUANȚILOR ANORGANICI ÎN MEDIU

1.1. EVALUAREA IMPACTULUI POLUĂRII ANTROPICE ASUPRA CALITĂȚII MEDIULUI.....	13
1.1.1. Impactul agriculturii asupra calității mediului	13
1.1.2. Impactul irigațiilor asupra calității mediului.....	14
1.1.3. Impactul mineritului și exploatarea resurselor miniere asupra calității mediului.....	14
1.1.4. Impactul poluării antropice asupra sănătății umane.....	16
1.2. POLUAREA APELOR SUBTERANE.....	18
1.2.1. Reglementări legislative privind calitatea apei.....	18
1.2.2. Stadiul actual al calității apelor subterane.....	19
1.2.3. Poluanți anorganici din ape.....	22
1.3. POLUAREA SOLULUI.....	23
1.3.1. Reglementari legislative privind calitatea solului.....	23
1.3.2. Stadiul actual al calității solului.....	25
1.3.3. Poluanți anorganici în soluri.....	26
1.3.6. Fertilitatea solului.....	28
1.3.7. Evaluarea automatizată a recomandărilor privind managementul calității solului.....	29

CAPITOLUL 2

METODE UTILIZATE PENTRU EVALUAREA PREZENȚEI POLUANȚILOR ANORGANICI ÎN MEDIU

2.1.METODE UTILIZATE PENTRU DETERMINAREA POLUANȚILOR ANORGANICI ÎN APĂ, SOL, DEȘEURI ȘI PLANTE.....	31
2.2.METODE DE EVALUARE A POLUĂRII APELOR SUBTERANE ȘI SOLURILOR DIN VALEA CĂLUGĂREASCĂ UTILIZATE ÎN STUDIU.....	35
2.2.1. Metode hidrogeochimice utilizate în evaluarea compoziției geochimice a apelor subterane și a deșeurilor chimice.....	35
2.2.2. Evaluarea calității apelor subterane pentru irigații și potabilizare.....	38
2.2.3. Modelul de evaluare a riscurilor pentru sănătatea umană.....	39
2.2.4. Metode de evaluare a gradului de poluare și a riscului ecologic.....	40

2.3. METODE CHEMOMETRICE UTILIZATE PENTRU EVALUAREA CALITATII APELOR SUBTERANE SI SOLULUI.....	42
2.3.1. Analiza spațială GIS.....	42
2.3.2. Analiza multivariată.....	43
2.3.2.1. Analiza componentelor principale PCA.....	44
2.3.2.2. Analiza factorilor AF.....	44
2.3.2.3. Modelul de regresia multiplă.....	45
2.3.2.4. Metodologia suprafeței de răspuns RMS.....	46
2.4. BIODISPONIBILITATEA METALELOR ÎN SOLURI CONTAMINATE ȘI FACTORII CARE INFLUENȚEAZĂ MOBILITATEA ACESTOR ELEMENTE.....	46
2.5. MĂSURI DE REMEDIERE A SOLURILOR CONTAMINATE CU METALE.....	49

II. CONTRIBUȚII ORIGINALE

CAPITOLUL 3

STUDIU EXPERIMENTAL PRIVIND CARACTERIZAREA UNOR DESEURI MINIERE

3.1. AMPLASAMENTUL HALDELOR DE CENUȘI MINIERE.....	50
3.2. CARACTERIZAREA PROBELOR DE CENUȘI MINIERE	51
3.3.1. Determinarea compoziției chimice	51
3.3. ANALIZA PCA PRIVIND PROCESUL DE GENERARE AL CENUȘILOR.....	55
3.3.1. Determinarea valorilor variabilelor obținute din analiza PCA.....	55
3.3.2. Caracterizarea procesului levigare a probelor de cenușă.....	56
3.3.3. Evaluarea factorilor care influențează mobilitatea carbonului organic și azotului în probele de levigat.....	58
3.4. INFLUENȚA TIMPULUI DE CONTACT ASUPRA pH-ului ȘI POTENȚIALULUI DE OXIDO-REDUCERE ÎN LEVIGATELE PROBELOR DE CENUȘĂ.....	59
3.5. ANALIZA MINERALOGICĂ A CENUȘII DE PIRITĂ.....	62
3.6. CONCLUZII PARȚIALE.....	63

CAPITOLUL 4

CARACTERISTICI ALE SOLURILOR DIN ZONE AFECTATE DE PREZENTA UNOR HALDE DE DESEURI MINIERE DIN VALEA CĂLUGĂREASCĂ

4.1. CARACTERIZAREA ZONEI AGRICOLE DIN VALEA CĂLUGĂREASCĂ.....	65
4.1.1. Particularități fizico - geografice ale zonei studiate.....	65
4.1.2. Poluare solurilor din Valea Călugărească.....	65
4.1.3. Factorii meteorologici care influențează poluarea solurilor din Valea Călugărească.....	67
4.1.4. Prelevarea și pregătirea probelor de sol pentru analiză.....	68
4.1.5. Descrierea punctelor de prelevare a probelor de sol.....	69
4.2. CARACTERIZAREA FIZICO-CHIMICĂ A PROBELOR DE SOL DIN ZONA VALEA CĂLUGĂREASCĂ.....	70
4.2.1. Materiale și metode utilizate.....	70

4.2.2. Interpretarea rezultatelor obținute din analiza parametrilor fizico-chimici a probelor de sol din zona Valea Călugărească.....	71
4.3. CARACTERIZAREA AGROCHIMICĂ A PROBELOR DE SOL DIN ZONA VALEA CĂLUGĂREASCĂ.....	73
4.3.1. Materiale și metode utilizate.....	73
4.3.2. Interpretarea rezultatelor obținute din analiza indicatorilor de fertilitate a solurilor.....	73
4.4. ANALIZA PCA PRIVIND FACTORII CU IMPACT ASUPRA FERTILITĂȚII SOLURILOR DIN ZONA VALEA CĂLUGĂREASCĂ.....	75
4.5. EVALUAREA POLUĂRII CU METALE A SOLURILOR DIN AREALUL UNOR HALDE DE CENUȘI PIRITICE.....	76
4.6. STABILIREA GRADULUI DE POLUARE CU METALE A SOLURILOR ȘI A RISCULUI ECOLOGIC PENTRU MEDIU.....	86
4.6.1. Indicele unic de poluare PI.....	87
4.6.3. Indicele de risc ecologic integrat pentru mediu Ri.....	88
4.7. REMEDIEREA SOLURILOR CONTAMINATE CU METALE TOXICE.....	89
4.8. CONCLUZII PARȚIALE.....	91
 CAPITOLUL 5	
CALITATEA APELOR SUBTERANE DIN VALEA CĂLUGĂREASCĂ	
5.1. CARACTERIZAREA ACVIVERULUI DIN VALEA CĂLUGĂREASCĂ	92
5.1.1. Rețeaua hidrografică.....	92
5.1.2. Poluarea apelor subterane.....	92
5.2. AMPLASAMENTUL ZONEI APELOR SUBTERANE DIN VALEA CĂLUGĂREASCĂ.....	93
5.3. CARACTERIZAREA APELOR SUBTERANE.....	89
5.3.1. Materiale și metode utilizate.....	94
5.3.2. Compoziția chimică a apelor subterane din Valea Călugărească.....	94
5.4. IDENTIFICAREA SURSELOR DE POLUARE ANTROPICĂ A APELOR SUBTERANE în REGIUNEA VALEA CĂLUGĂREASCĂ FOLOSIND ANALIZA MULTIVARIATĂ.....	96
5.5. IDENTIFICAREA SURSELOR NATURALE DE POLUANȚI ÎN APELE SUBTERANE DIN REGIUNEA VALEA CĂLUGĂREASCĂ FOLOSIND ANALIZA HIDROCHIMICĂ ȘI GEOCHIMICĂ.....	99
5.6. ANALIZA GEOCHIMICĂ A APELOR SUBTERANE DIN ZONĂ UTILIZÂND INDICELE DE SATURAȚIE DIN VALEA CĂLUGĂREASCĂ.....	103
5.7. EVALUAREA CALITĂȚII APELOR SUBTERANE DIN VALEA CĂLUGĂREASCĂ PENTRU IRIGAȚII ȘI CONSUM.....	105
5.8. CONCLUZII PARȚIALE.....	106
 CAPITOLUL 6	
MODELE DE PREDICȚIE A CONCENTRAȚIILOR DE ARSEN ȘI CADMIU ÎN PLANTE DETERMINATE DE MOBILITATEA METALELOR ÎN SISTEMUL SOL - SOLUȚIE	
6.1. MATERIALE SI METODE UTILIZATE.....	107

6.1.1. Pregătirea probelor de sol și a soluțiilor de extracție.....	107
6.1.2. Pregătirea probelor de plante.....	108
6.2. CARACTERIZAREA SOLURILOR ÎNAINTE DE CONTAMINARE ȘI DUPĂ CONTAMINARE.....	109
6.3. STABILIREA CAPACITĂȚII DE EXTRACȚIE A SOLUȚIILOR UTILIZATE PENTRU DETERMINAREA FRAȚIILOR MOBILE DE As ȘI Cd DIN SOLURI CONTAMINATE ARTIFICIAL.....	110
6.4. EVALUAREA INFLUENȚEI FACTORILOR ASUPRA MOBILITĂȚII As ȘI Cd DIN SOLURILE CONTAMINATE UTILIZÂND ANALIZA PCA ȘI RSM.....	112
6.5. EVALUAREA POTENȚIALULUI DE ACUMULARE A As ȘI Cd ÎN PLANTA SINAPIS ALBA DIN SOLURI CONTAMINATE ARTIFICIAL.....	122
6.6. MODELE PREDICTIVE UTILE PENTRU EVALUAREA CONCENTRAȚIEI DE As ȘI Cd ÎN PLANTA <i>SINAPIS ALBA</i> UTILIZÂND COEFICIENȚII DE DISTRIBUȚIE Kd	123
6.6.1. Evaluarea interdependenței dintre variabilele utilizate în elaborarea modelelor de regresie multiplă pentru evaluarea concentrațiilor de As și Cd în planta Sinapis alba utilizând analiza PCA.....	124
6.6.2. Modele de predicție a concentrațiilor de As și Cd în planta Sinapis alba utilizând valori ale coeficienților de distribuție KdAs și KdCd.....	125
6.7. CONCLUZII PARȚIALE.....	126
CAPITOLUL 7	
EVALUAREA RISCULUI ASUPRA SĂNĂTĂȚII UMANE DATORAT EXPUNERII LA CONSUMUL DE APĂ CONTAMINATĂ	
7.1. AMPLASMENTUL ZONEI ȘI LOCAȚIILE APELOR SUBTERANE DIN ZONA INDUSTRIALĂ RÂMNICU VÂLCEA.....	127
7.2. MATERIALE SI METODE UTILIZATE.....	128
7.3. STABILIREA COMPOZIȚIEI CHIMICE A APELOR SUBTERANE DIN ZONA INDUSTRIALĂ RÂMNICU VÂLCEA.....	129
7.4. ANALIZA DISTRIBUȚIEI SPAȚIALE A COMPUȘILOR CU AZOT ÎN ACVIFERUL DIN ZONA INDUSTRIALĂ RÂMNICU VÂLCEA.....	130
7.5. EVALUAREA RISCULUI ASUPRA SĂNĂTĂȚII UMANE DATORAT EXPUNERII LA CONSUMUL DE APA CONTAMINATĂ CU NITRAȚI, NITRIȚI ȘI AMONIU.....	133
7.6. CONCLUZII PARȚIALE.....	136
CONCLUZII GENERALE.....	137
BIBLIOGRAFIE.....	140
LISTA LUCRĂRILOR PUBLICATE.....	151

* Cuprinsul respectă paginația din teza de doctorat. De asemenea, numerele figurilor și tabelelelor din prezentul rezumat corespund celor din teza de doctorat.

MULȚUMIRI

Doresc să aduc mulțumirile mele, *Doamnei Profesor Emerit Dr. Chim. Elena DIACU* din Departamentul de Chimie Analitică și Ingineria Mediului, Facultatea de Inginerie Chimică și Biotehnologii, Universitatea Națională de Știință și Tehnologie POLITEHNICA București, pentru sprijinul acordat de-a lungul anilor de studiu și pe toată perioada pregătirii și elaborării lucrării de doctorat, precum și pentru sfaturile și sugestiile adresate. Sincere mulțumiri *Doamnei Președinte Profesor Dr. Ing. Alina Catrinel ION*, de la Facultatea de Inginerie Chimică și Biotehnologii, Universitatea Națională de Știință și Tehnologie POLITEHNICA București, membrilor comisiei de doctorat: *Doamnei Profesor. Dr. Irinel BADEA*, de la Facultatea de Chimie, Universitatea din București și *Domnului Profesor Dr. Ing. Gheorghe NECHIFOR*, de la Facultatea de Inginerie Chimică și Biotehnologii, Universitatea Națională de Știință și Tehnologie POLITEHNICA București, pentru examinarea tezei mele de doctorat. Mulțumesc membrilor din comisia de îndrumare: *Doamnei Dr. Ing. Chim. CSI Gabriela VASILE* din Institutului de Cercetare și Dezvoltare pentru Ecologie Industrială – INCDECOIND București, *Doamnei Profesoare Dr. Ing. Chim. Cristina MODROGAN* din Facultatea de Inginerie Chimică și Biotehnologii, Universitatea Națională de Știință și Tehnologie POLITEHNICA București, *Doamnei Dr. Biolog CSI Ștefania GHEORGHE* din Institutului de Cercetare și Dezvoltare pentru Ecologie Industrială – INCDECOIND București, pentru ajutorul conferit în perioada stagiului de doctorat. Aduc sincere mulțumiri colectivului Departamentului Control Poluare Apă, Sol, Deșeuri (DCP-AINS) care mi-au adresat sugestii/idei utile și m-au încurajat în timpul acestor ani de studiu. Mulțumesc pentru colaborarea bogată în realizarea a numeroase proiecte științifice de cercetare, finalizate prin diseminări comune. Prezint mulțumiri *Doamnei Dr. Ing. Chim. CSI Gabriela-Geanina VASILE* pentru suportul profesional și tehnic în publicarea unor articole. De asemenea, doresc să mulțumesc *Domnului Dr. Biolog Mihai-Lazăr NIȚU*, din laboratorul de Bioteste al Institutului de Cercetare și Dezvoltare pentru Ecologie Industrială – INCDECOIND București pentru susținerea profesională acordată în cadrul proiectului SMART. Doresc să îmi exprim recunoștința față de colectivul cadrelor didactice din Universitatea Națională de Știință și Tehnologie POLITEHNICA București, care pe parcursul stagiului doctoral mi-au dăruit din priceperea și din cunoștințele dumnealor.

Aduc mulțumiri Bunului Dumnezeu care m-a binecuvântat cu sănătate să parcurg acest stagiul doctoral.

CUVINTE CHEIE

Poluare antropică, poluanți anorganici, evaluarea calității solului, evaluarea calității apelor subterane, grad de poluare, modelarea concentrațiilor de metale în plante, evaluarea riscului de poluare

INTRODUCERE

Cercetările din cadrul acestei teze de doctorat s-au concentrat pe ***evaluarea prezenței poluanților anorganici în mediu din zonele afectate de poluarea antropică***. Această cercetare se adresează aspectelor privind presiunea exercitată de activitățile antropice care generează poluarea apelor subterane și a solului din arealul acestor depozite de deșeuri miniere abandonate. Prezentul studiu poate să contribuie la constientizarea impactului asupra mediului, precum și la evaluarea efectelor toxicologice ale prezenței în apă a compușilor toxici asupra sănătății omului. Evaluarea impactului asupra mediului este un instrument al politicii de mediu care face parte din dezvoltarea durabilă, deoarece abordează efectele presiunii poluării antropice asupra sistemelor naturale.

Abordările și instrumentele actuale de raportare și colectare a datelor creează decalaje semnificative în momentul în care datele devin disponibile pentru a informa publicul și nu optimizează oportunitățile de captare a datelor de bună calitate. Factorii care provoacă această problemă includ sisteme de raportare neautomatizate, învechite și procesarea manuală, prin urmare, decalajul de timp în prezentarea rapoartelor de către operatorii de instalații, procesarea, agregarea, verificarea și transmiterea datelor de către autoritățile competente.

Evaluarea impactului amplasamentului unor halde de deșeuri miniere abandonate asupra solului și apei subterane din zone rurale situate în apropierea acestora este primul pas ce trebuie făcut pentru propunerea de modificări necesare unei reduceri semnificative a concentrațiilor acestor compuși periculoși eliberați continuu în mediu.

De asemenea, specialiștii în domeniul mediului sunt cei care pot propune autorităților guvernamentale/parlamentare, pe baza studiilor efectuate, măsuri urgente privind reglementarea concentrațiilor maxime admise ale contaminanților anorganici în apele subterane, soluri și stabilirea nivelului de presiune exercitată de prezența haldelor de cenuși miniere asupra habitatului uman.

Principalele obiective ale acestei teze de doctorat au fost următoarele:

1. Obținerea de cunoștințe noi legate de ***prezența poluanților anorganici într-un mediu afectat de prezența unor deșeuri miniere din Valea Călugărească***, prin intermediul cercetărilor efectuate pentru caracterizarea deșeurilor, solurilor și apelor subterane din arealul acestor halde de cenuși abandonate. Pentru realizarea acestui obiectiv au fost dezvoltate metode precum:

- Metode de analiză chemometrică utilizate pentru caracterizarea deșeurilor de cenuși miniere.
- Metode de analiza multivariată combinate pentru stabilirea capacității de extracție a unor soluții și studiul acestor procese complexe.
- Metode hidrogeochimice de evaluare a surselor de poluanți în apelor subterane din Valea Călugărească.

- Modele de predicție a concentrațiilor de As și Cd în planta *Sinapis alba* determinate de mobilitatea acestora în sistemul sol – soluție și stabilirea potențialului acumulator al plantei pentru aceste metale din soluri contaminate.

2. Evaluarea riscului pentru sănătatea umană apelor subterane din zona industrială Râmnicu Vâlcea.

Originalitatea rezultatelor obținute în teza de doctorat este evidențiată prin actualizarea bazei de date privind impactul prezenței unor deșeuri de cenuși miniere asupra regiunii Valea Călugărească. Metode de analiză chemometrică au fost utilizate pentru caracterizarea deșeurilor de cenuși miniere. De asemenea pentru stabilirea capacității de extracție a unor soluții și studiul acestor procese complexe, au fost dezvoltate metode de analiza multivariată combinate. Metode hidrogeochimice au fost folosite pentru evaluarea surselor de poluanți în apele subterane din Valea Călugărească. Modele de predicție a concentrațiilor de As și Cd în planta *Sinapis alba* determinate de mobilitatea acestora în sistemul sol – soluție au fost generate pentru stabilirea potențialului acumulator al plantei din soluri contaminate cu metale toxice. Riscul pentru sănătatea umană datorat expunerii la consumul de apă contaminată a fost evaluat pentru apele subterane din zona industrială Râmnicu Vâlcea.

Complexitatea lucrării prezentate rezultă din următoarele aspecte:

- Aplicarea de metode de analiză multivariate combinate în evaluarea impactului metalelor toxice și alți poluanți anorganici asupra solurilor contaminate și asupra mediului acvatic subteran.

- Obținerea de numeroase date experimentale în procesul decizional de stabilire a strategiei de remediere a mediului terestru și acviferului subteran afectat de amplasamentul unor depozite de deșeuri chimice din Valea Călugărească și zona industrială Râmnicu Vâlcea.

Lucrarea de doctorat se adresează unor **problematici importante ale chimiei mediului și a calității vieții**, oferind soluții și informații tehnico-științifice valoroase legate de evaluarea compoziției unor deșeuri de cenuși miniere și aplicarea metodelor de caracterizare a acestora. De asemenea, lucrarea evidențiază necesitatea utilizării învățării automate în elaborarea studiilor de evaluare a presiunii activităților antropice active sau abandonate asupra factorilor de mediu. În același timp metodele dezvoltate în teză oferă un *instrument de control analitic avansat* asupra contaminării solurilor și oferă informații utile în stabilirea strategiei de remediere.

Lucrarea de doctorat a fost realizată printr-o abordare interdisciplinară, studiile efectuate cumulând concepte și metodologii din cadrul mai multor ramuri științifice: chimie analitică, știința mediului, hidrogeochimie și statistică. De altfel, lucrarea contribuie la înțelegerea proceselor care le suferă poluanții anorganici sub acțiunea influenței unor fenomene antropogene și a impactului asupra diversilor factori de mediu.

Structura lucrării

Lucrarea intitulată “**Evaluarea prezenței în mediu a poluanților anorganici din zone afectate de poluare antropică**” este structurată în șapte capitole, sistematizate în două părți:

Partea I intitulată CERCETARE BIBLIOGRAFICĂ, cuprinde două capitole care prezintă sintetic stadiul actual al cunoașterii în domeniul evaluării impactului principalelor surse de poluare anorganică antropică asupra mediului și sănătății. Subcapitolele incluse aici prezintă date privind monitorizarea calității apei și solului, surse de poluare și comportamentul poluanților anorganici în apă și sol. De asemenea, sunt prezentate metode de

determinare și de evaluare a prezenței poluanților anorganici în mediu, utilizate în stabilirea nivelului de poluare al unor zone afectate de prezența deșeurilor chimice.

Partea a II-a tezei intitulată **CONTRIBUȚII ORIGINALE**, cuprinde cercetările originale desfășurate în perioada stagiului doctoral. Fiecare capitol este structurat în subcapitole care evidențiază obiectivele urmărite, materialele și instrumentele utilizate, procesul de dezvoltare și optimizare al metodelor de evaluare pentru fiecare factor de mediu și pentru contaminanți, interpretarea rezultatelor obținute și concluziile obținute în urma efectuării studiului.

Capitolul 3, denumit “*Caracterizarea unor deșeuri miniere din Valea Călugărească*”, a urmărit dezvoltarea unei noi metode de caracterizare a compoziției cenușilor din haldele abandonate.

În acest scop, s-a realizat o analiză a compozițiilor unor probe de deșeuri miniere din halde abandonate situate în Valea Călugărească și o analiza PCA a compoziției de oxizi privind procesul de generare al acestor cenuși. De asemenea au fost incluse în acest capitol o caracterizare a procesului levigare a probelor de cenușă, influența timpului de contact asupra pH-ului și a potențialului de oxido-reducere în probe de levigat precum și o analiza mineralogică a cenușilor.

Interpretarea rezultatelor analizei compoziției chimice a probelor de cenușă din Valea Călugărească a indicat prezența elementelor potențial periculoase Pb, Zn, Cu, Fe și Al. Prezența piritei a fost confirmată de conținutul ridicat în Fe al cenușilor. Analiza PCA a compoziției de oxizi a identificat prezența elementelor dioxid de titan și oxid de calciu utilizate ca stabilizatoare în procesele de ardere a cenușilor miniere. Indicii de saturație pentru diferite minerale calculați pe baza concentrațiilor de elemente componente ale cenușilor, au indicat prezența sulfatului de calciu format în urma unor procese de dizolvare nesaturate în probele de levigat și tendința de precipitare determinată de procesul de suprasaturare al acestui mineral.

Capitolul 4, cu titlul “*Caracterizarea solurilor din zone afectate de prezența unor halde de deșeuri miniere din Valea Călugărească*”, a urmărit evaluarea poluanților anorganici în soluri prelevate din arealul haldelor de deșeuri chimice prezente în Valea Călugărească.

Scopul acestui studiu a fost cunoașterea nivelului de fertilitate a acestor soluri din zona limitrofă unor halde de cenuși abandonate și evaluarea riscului de poluare determinat de prezența acestor cenuși. Atingerea acestui obiectiv a inclus o prezentare a particularităților fizico-geografice a zonei studiate, caracterizarea fizico-chimică și agrochimică a probelor de sol și o analiză PCA privind factorii cu impact asupra fertilității solurilor. De asemenea a fost realizată stabilirea nivelului de poluare cu metale a solurilor și riscului ecologic pentru mediu privind contaminarea cu elemente potențial periculoase. Analiza distribuției spațiale a evaluat impactul poluării solurilor în regiunea studiată. Indicele de geo-acumulare și indicele de risc ecologic au fost utilizați pentru evaluarea gradului de poluare cu metale toxice a solurilor studiate. Un scenariu de remediere a solurilor contaminate cu metale toxice a generat soluții de remediere a solurilor poluate.

Interpretarea rezultatelor obținute în studiul caracterizării solurilor din Valea Călugărească afectate de prezența unor deșeuri chimice a indicat o slabă disponibilitate a nutrienților către plante și influența semnificativ negativă a componentelor dizolvabile ale cenușii de pirită reflectate de valorile conductivității și conținutul de sulfati.

Distribuția spațială a metalelor toxice analizate în zona studiată arată o extindere a contaminării cu un conținut ridicat al acestor metale la o arie de aproximativ 100m de depozitele abandonate, nivelul de poluare fiind redus considerabil odată cu creșterea distanței. Rezultatele obținute în studiul evaluării indicelui de risc ecologic pentru poluarea cu metale toxice în soluri situate în apropierea unor deșeuri chimice au indicat un risc ecologic foarte ridicat pentru solurile prelevate la 50m și 100m de depozitele de cenuși prin contaminare cu As, Cd și Pb. Solul prelevat din locația situată la 200m de cenușile de pirită a prezentat un risc ecologic considerabil de contaminare cu As.

Scenariul generat de aplicația SQAPP dezvoltată în cadrul Proiectului HORIZON 2020 având ca bază de date parțiale informațiile obținute în acest studiu, a recomandat proceduri de remediere precum fitoremediere utilizând plante cu sistem radicular adânc și minimizarea irigației cu apă salinizată.

Capitolul 5, intitulat “*Calitatea apelor subterane din Valea Călugărească*” prezintă o parte a investigațiilor care vizează efectele pe termen lung ale unor amplasamente de cenușă de pirită asupra apelor subterane din zone rurale situate în apropierea acestor halde.

Scopul studiului a fost identificarea surselor de poluare antropică ale apelor subterane în regiunea Valea Călugărească folosind analiza multivariată și identificarea surselor naturale de poluanți ai apelor subterane prin combinarea analizei hidrochimice cu cea geochemică precum și evaluarea calității apelor pentru irigații și consum.

Rezultatele obținute în cercetările efectuate pentru studiul calității apelor subterane din zona investigată au indicat un conținut de sulfati și nitrați drept surse antropice de poluare a apelor din Valea Călugărească, pirită și ghips-ul fiind cele două surse principale antropogene de sulfat în probele de apă situate în locații apropiate de haldele de deșeuri chimice. surse naturale de ioni, influențate de procesele de dizolvare a mineralelor din acvifer, cum ar fi dolomita și ghipsul. Procesele de evaporare și de schimb ionic au caracterizat geochemia apei subterane pentru întreaga zonă studiată, acest tip de procese determinând nivelul de salinitate al acestora. Apele subterane din zona investigată sunt adecvate pentru a fi utilizate în practici agricole. Un procent 3% a fost stabilit cu o calitate bună a apei, 87% fiind clasificate cu o calitate acceptabilă. Trei probe de apă din Punctele situate în arealul de 50m din jurul haldelor de cenuși piritice au prezentat o calitate slabă și deci nu pot fi recomandate consumului.

Capitolul 6, denumit “*Modele de predicție a concentrațiilor de arsen și cadmiu în plante determinate de mobilitatea metalelor în sistemul sol - soluție*”, a avut ca scop evaluarea potențialului de acumulare de As și Cd al plantei *Sinapis alba* din soluri contaminate cu aceste metale, această plantă fiind selectată datorită capacității sale de a reține diferite metale cu potențial toxic.

Pentru atingerea acetui obiectiv a fost dezvoltată o metodă complexă de evaluare a capacității de extracție a unor soluții care au inclus valori ale caracteristicilor solului și valori reprezentative ale fracțiilor mobile de metal și un studiu privind factorii ce influențează aceste procese, combinând analiza PCA și RSM. Solul martor din Valea Călugărească a fost utilizat ca material pentru acest studiu. Au fost elaborate modele de predicție a concentrațiilor de As și Cd acumulate în planta *Sinapis alba* (Muștarul alb).

Rezultatele obținute în acest studiu au confirmat potențialul de acumulare al plantei *Sinapis alba* în solurile contaminate cu concentrații ridicate de As și Cd utilizând valorile coeficientului de distribuție K_d al acestor metale în soluțiile stabilite cu cea mai mare

capacitate de extracție din soluri contaminate. Modelele de regresie multiplă dezvoltate au prezentat valori ale parametrilor de performanță care confirmă utilizarea ca variabile a valorilor reprezentative de fracție mobilă de metal, respectiv Kd.

Capitolul 7, denumit “ *Evaluarea riscului asupra sănătății umane datorat expunerii la consumul de apă contaminată*”, reprezintă o abordare sistematică a evaluării riscului determinat de impactul nociv al poluanților din apa subterană destinată consumului asupra sănătății umane.

În acest scop am realizat un studiu privind calitatea apelor subterane din regiunea Platformei chimice Râureni și arealul ce cuprinde localitățile Stoiceni și Râureni, localizate în zona industrială Râmnicu Vâlcea. Analiza compoziției apelor subterane din zona efectuată pentru stabilirea prezenței poluanților în acviferul subteran. Analizată distribuției spațiale a fost utilizată pentru evaluarea impactului poluanților identificați asupra regiunii studiate. Pentru evaluarea riscului asupra sănătății umane datorat expunerii la consumul de apă contaminată a fost utilizat un model dezvoltat de “*Agenția pentru Protecția Mediului din Statele Unite*” (Environmental Protection Agency”, USEPA).

Interpretarea rezultatelor obținute a indicat faptul că, 25% din apele subterane analizate prezintă un conținut ridicat de nitrați, nitriți și amoniu în zona rurală a localității Stoiceni. Riscul pentru sănătatea grupurilor de vârstă (bărbați, femei și copii), evaluat în acest studiu a identificat cinci foraje din care au fost colectate probe de apă subterană care prezintă valori ale concentrațiilor de nitrați și amoniu ce depășesc limitele admise de Standardul național și OMS, și, prin urmare, pot duce la un risc crescut de pericol asupra sănătății umane determinat de consumul acestor ape pe termen lung.

Teza de doctorat se încheie cu un capitol de **concluzii generale** în care sunt sintetizate principalele concluzii rezultate în urma cercetărilor efectuate pentru studiul evaluării poluării anorganice a solului și apei subterane din Valea Călugărească și Râmnicu Vâlcea și **perspective** de extindere a activității de cercetare din domeniul de evaluare a impactului poluării anorganice asupra mediului cu alte posibilități de remediere a solurilor din această zonă.

ACKNOWLEDGEMENT

Rezultatele prezentate în această teză de doctorat au fost obținute cu sprijinul financiar al:

1. Ministerului Cercetării, Inovării și Digitalizării din România, contract nr. 20N/2019, cod proiect PN 19 04 01 01, al Fondului Social European - Programul Operațional Sectorial Capital Uman 2014-2020;
2. Programului Operațional Competitivitate 2014 - 2020, ID proiect P_40_300, SMIS 105581, contract subsidiar ID-07563/02.06.2020;
3. Acordul de finanțare cu titlul "Formarea doctoranzilor și cercetătorilor postdoctorali în vederea dobândirii de competențe de cercetare aplicată - SMART", contract nr.13530/16.06.2022 - cod SMIS: 153734

LISTA DE NOTAȚII

Simbol	Semnificație	Unitate de măsură
DOC	Carbon organic dizolvat în levigat	mg/kg
Ntot	Concentrația de azot total în sol	mg/kg
Ptot	Concentrația de fosfor total în sol	mg/kg
TDS	Solide totale dizolvate în apă/levigat	mg/L / mg/kg
EC	Conductivitate electrică	μS/cm /
RSC	Indicele de carbonat de sodiu rezidual	mg/L
L/S	Raport lichid/solid	L/kg
TOC	Carbon organic total în sol	mg/kg
SOC	Carbon organic al solului	%
CBE	Eroarea de echilibru ionic	%
CEC	Capacitatea de schimb cationic în sol	%
TH	Duritate totală	mg CaCO ₃ /L

Abreviere	Semnificație
PCA	Analiza componentelor principale
GIS	Sistem de informații geografice
DAS	Directiva privind apele subterane
XRF	Metodă de analiză bazată pe emiterea de radiații fluorescente
ICP-OES	Spectrometrie de emisie optică cu plasma cuplată inductiv
UV-Vis	Spetroscopie UV-Vis
SI	Indice de saturație al apei subterane
PI	Indicele de permeabilitate în apa subterană
SAR	Raportul de absorbție al sodiului în apa subterană
%Na	Procentul de Na în apa subterană
USEPA	Environmental Protection Agency (USEPA)
Rfd	Doza de referință a unui contaminant
CDI	Consumul zilnic cronic
ABW	Greutate corporală medie
DU	Durata expunerii
FE	Frecvența expunerii
RA	Rata de absorbție
DV	Speranța de viață
HI	Indice de risc de pericole asupra sănătății
EF	Factorul de îmbogățire
EDTA	Acid etilendiaminotetraacetic
IDW	Interpolare ponderată cu inversarea distanței
RMS	Metodologia suprafeței răspunsului
ROP	Potențial de oxido - reducere
Igeo	Indice de geo-acumulare
Ei	Indice de risc ecologic
Tr	Coeficient de toxicitate de referință al metalului
Ri	Indice de risc ecologic
GPS	Coordonate geografice spațiale

Soluri cu folosință	Soluri agricole conform Ordinului 756/97
SQAPP	Aplicație mobilă pentru evaluarea calității solului
KMO	Raportul Kaiser – Meyer – Olkin, parametru de performanță în analiza factorilor
AF	Analiza factorilor
CAI	Indice cloro-alkalini
Kd	Coeficient de distribuție
BAC	Coeficient de bioacumulare
RMSE	Rădăcina medie pătrată a erorii
SW	Parametru de performanță Shapiro-Wilk pentru verificarea normalității în regresia multiplă
DI	Apă ultrapură
DW	Parametru de performanță Durbin Watson pentru analiza autocorelației seriale în modelul de regresie multiplă
aR ²	Coeficientul de corelație al regresiei ajustat
OMS	Organizația Mondială a Sănătății (eng. WHO)

I. CERCETARE BIBLIOGRAFICĂ

CAPITOLUL 1 EVALUAREA PREZENȚEI POLUANȚILOR ANORGANICI ÎN MEDIU

1.1. EVALUAREA IMPACTULUI POLUĂRII ANTROPICE ASUPRA CALITĂȚII MEDIULUI

Impactul antropogenic al mediului include schimbări ale ecosistemelor, biodiversității și resurselor naturale cauzate de oameni, direct sau indirect. Modificarea mediului înconjurător pentru a satisface nevoile societății are consecințe grave precum ar fi încălzirea globală, degradarea ecologică, pierderea biodiversității sau crize ecologice [1.1].

1.1.1. Impactul agriculturii asupra calității mediului

Cauze ale poluării mediului provenite din agricultură sunt arderea materialelor reziduale rezultate din activitățile agricole, defrișarea terenurilor, aplicarea de îngrășăminte în exces față de necesarul plantelor și utilizarea unor agenți de combatere a dăunătorilor care nu sunt biodegradabili [1.4]. Consecințele acestor activități includ intrarea unor substanțe chimice specifice în lanțul alimentar, crearea de fum și PM și destabilizarea habitatelor.

1.1.2. Impactul irigațiilor asupra calității mediului

Impactul irigațiilor asupra proceselor naturale în amonte și în aval de sistemul de irigații este inclus în impactul irigațiilor asupra mediului, datorită modificării condițiilor hidrologice cauzate de instalarea și funcționarea acestor sisteme [1.8].

1.1.3. Impactul mineritului și exploatarea resurselor miniere asupra calității mediului

Activitatea de minerit și exploatarea resurselor miniere generează diferite grade de poluare, afectând calitatea aerului, a apei și a solului. Deși explorarea minerală poate aduce cantități mici de poluare, cele câteva etape ale explorării pe scară largă pot duce la o contaminare mai intensă a solului, a apei și a aerului. Poluarea este semnificativ mai gravă atunci când apare în urma unei extrageri pe scară largă de roci, petrol și calcar utilizate în diverse operațiuni de construcție [1.13].

1.1.4. Impactul poluării antropice asupra sănătății umane

Efectele negative asupra sănătății datorate poluării apei continuă să fie o cauză însemnată de morbiditate și mortalitate în țările în curs de dezvoltare. Studii recente au abordat această problemă prin analizarea impactului poluării apei asupra sănătății umane în funcție de eterogenitatea bolilor. Impactul semnificativ negativ din ce în ce mai accentuat al poluării apei și a solului asupra siguranței alimentare expune tot mai multe persoane la riscul de boli cancerigene iar acest lucru pare să fie puternic asociat cu regiunile majoritar de producție alimentară [1.25].

1.2. POLUAREA APELOR SUBTERANE

1.2.1. Reglementări legislative privind calitatea apei

La nivel național calitatea apei destinată consumului uman este reglementată în armonizare cu directivele europene, de Ordonanța nr. 7 din 18 ianuarie 2023 care a înlocuit Legea 458/2002 și legea apelor 107/1996 actualizată 2023 care prevede că utilizarea apelor subterane se face pe baza rezervelor determinate prin studii hidrogeologice. Directiva-cadru privind apa a fost implementată în legislația românească prin Legea apelor 107/1996, cu modificări ulterioare din 2020 [1.30].

1.2.2. Stadiul actual al calității apelor subterane

Apele subterane asigură un debit de bază continuu pentru râuri și zone umede și sunt de mare importanță pentru aceste ecosisteme naturale, fiind totodată o sursă importantă de apă pentru consumul uman, agricultură, industrie și turism.

Poluarea accidentală reprezintă o sursă importantă de eliberare în mediu a substanțelor chimice sau a deșeurilor. Monitorizarea calității apelor subterane a arătat că aproximativ 16% din corpurile de apă subterană se aflau în afara parametrilor chimici impuși de standarde în 2016, fiind raportate 47 de contaminări accidentale.

1.2.3. Poluanți anorganici din ape

Multe dintre preocupările fundamentale cu care este confruntată omenirea în secolul XXI sunt legate de disponibilitatea apei și problemele legate de calitatea apei [1.32]. Sursele de poluare ale apei pot conține minereuri naturale bogate în metale dăunătoare, care se dizolvă în corpurile de apă, creând astfel contaminarea apei.

Deoarece acești constituenți dizolvați majori se găsesc în mod natural în ape, ei nu sunt de obicei considerați poluanți însă, prezența unor concentrații neobișnuite de constituenți dizolvați majori poate fi un indicator important de contaminare, cunoașterea comportamentului și a modelelor acestora putând fi utilă în interpretarea formării și dispersiei poluanților. Principalele surse de ioni din apele subterane și din apele fluviale sunt reprezentate de alterarea și dizolvarea rocilor și din apa pluvială. Unele minerale, cum ar fi carbonații (cretă, calcar și dolomită), și mineralele evaporitice (sarea gemă, halitul, ghipsul) sunt solubile în apă altele, cum ar fi silicații (cuarțul, feldspatul și mineralele argiloase), sunt mai puțin solubile. Prin urmare, compoziția apei reflectă atât mediul geologic al bazinului de drenaj, cât și timpul de rezidență.

1.3. POLUAREA SOLULUI.

Solul este rezultatul activității diferitelor procese determinate de diferiți factori de mediu, printr-o adaptare constantă la schimbările naturale și/sau provocate de om în mediu, înregistrând și acumulând prin anumite fenomene și procese ale momentelor evolutive cheie diferite caracteristici [1.37].

1.3.1. Reglementari legislative privind calitatea solului

În conformitate cu reglementările legislative naționale amintite, *pragul de alertă* este definit ca fiind o concentrație a unui poluant care avertizează autoritatea competentă cu privire la un posibil impact negativ asupra mediului, declarație care determină o monitorizare suplimentară a concentrației poluantului existent în emisii. *Pragul de acțiune* este definit ca fiind concentrația unui poluant la care autoritatea competentă dispune un studiu de evaluare a riscurilor sau o reducere a concentrației unui poluant în emisii.

1.3.2. Stadiul actual al calității solului.

Principalele surse de poluare și degradare a solurilor sunt activitățile miniere active sau inactive, existența unor iazuri de decantare, a deșeurilor depozitate neconform sau abandonate, a reziduurilor sau deșeurilor cu un conținut ridicat de minerale, materii anorganice, metale, săruri, acizi sau baze, a apelor saline din industria extractivă sau petrolieră, a particulelor solide sau a substanțelor purtate de aer (hidrocarburi, fluoruri, oxizi de azot, dioxid de sulf, cloruri, amoniac, compuși cu plumb etc.).

1.3.3. Poluanți anorganici în soluri

Integrarea diferiților parametri ai solului, cum sunt activitatea fizică, compoziția chimică, biologică și cea enzimatică, poate contribui la o evaluare eficientă și precisă a calității acestuia. [1.47]. Factorii care contribuie la poluarea fizică a solului sunt activitățile agricole, pășunatul în exces, defrișarea terenurilor, activitățile industriale și pășunatul excesiv. Deșertificarea și umiditatea excesivă intensifică procesul de eroziune al solurilor, fiind un tip de contaminare fizică a solului care este prezent la nivel global și în România.

1.3.4. Fertilitatea solului

Fertilitatea este proprietatea solului de a oferi suficientă apă și nutrienți pentru creșterea și dezvoltarea plantelor. Menținerea și îmbunătățirea fertilității solului este necesară pentru a obține producții stabile, pe termen lung și de înaltă calitate. Există o limită a cantității de nutrienți care se poate acumula în mod natural în sol. Dacă nutrienții extrași din sol prin aplicarea de îngrășăminte minerale și organice nu sunt refăcuți, rezervele de nutrienți din sol vor scădea, iar randamentele vor scădea în consecință. Prin urmare, menținerea și creșterea fertilității solului în anumite condiții este de o importanță fundamentală.

Azotul și fosforul sunt considerați printre cei mai importanți indicatori ai productivității și fertilității solului [1.55]. Prin urmare, dezvoltarea durabilă a solului necesită o mai bună înțelegere a SOC, N_{tot} și P_{tot} și a variabilității lor stoichiometrice, precum și o evaluare a stării nutrienților din ecosistemele de sol.

1.3.5. Evaluarea automatizată a recomandărilor privind managementul calității solului

Pentru a evalua calitatea solului în stare naturală și în cadrul diferitelor situații ce implică activități antropice, sunt necesari indicatori care pot estima calitatea reală a solului în categorii cuantificabile.

Urmărind îndeplinirea acestor obiective, Proiectul iSQAPER [1.62], în cadrul programului Horizon 2020, a creat o aplicație (Figura 1.8) pentru toate părțile interesate implicate în agricultură și care doresc să păstreze solurile pentru generațiile viitoare.

CAPITOLUL 2

METODE UTILIZATE PENTRU EVALUAREA PREZENȚEI POLUANȚILOR ANORGANICI ÎN MEDIU

2.1. METODE UTILIZATE PENTRU DETERMINAREA POLUANȚILOR ANORGANICI ÎN APĂ, SOL, DEȘEURI ȘI PLANTE

Metodele de analiza utilizate pentru determinarea poluanților anorganici în probele de mediu sunt proceduri care stabilesc reguli și responsabilități pentru determinarea indicatorilor fizico-chimici ai apelor subterane și ale solului, în conformitate cu reglementările naționale în vigoare. Cele pentru determinarea metalelor toxice în plante nu sunt reglementate de standarde naționale. Mai jos, sunt expuse succint principalele metode utilizate pentru determinarea poluanților anorganici în probele de mediu.

Metode volumetric

- Determinarea clorurilor din apă și sol;
- Determinarea ionilor bicarbonat din apă;
- Determinarea azotului total în sol;
- Determinarea durității apei;
- Determinarea carbonului organic al solului;

Metode gravimetrice

- Determinarea sulfatului solubil în sol;
- Determinarea substanțelor solide totale dizolvate, TDS în apă;

Metode electrochimice

- Determinarea pH-ului în probele de apă și sol;
- Determinarea conductivității probelor de apă;
- Determinarea ionilor fluorură.

Metode spectrometrice

- Determinarea nitratului în apa potabilă;
- Determinarea nitritului în apă;
- Determinarea ionului amoniului din apă;
- Determinarea sulfatului în apă;
- Determinarea fosforului total din sol.

Determinarea metalelor din probe de apă, sol și deșeur

Determinarea oxizilor metalici în deșeurile chimice prin analiza XRF

Determinarea carbonului organic dizolvat

2.2. METODE DE EVALUARE A POLUĂRII APELOR SUBTERANE ȘI SOLURILOR DIN VALEA CĂLUGĂREASCĂ UTILIZATE ÎN STUDIU

2.2.1. Metode hidrogeochimice utilizate în evaluarea compoziției geochimice a apelor subterane și a deșeurilor chimice

Interacțiunile apă subterană - rocă

Graficul de dispersie al lui Gibbs

Indicii cloro-alkalini (CAI)

Indicele de saturație (SI)

2.2.2. Evaluarea calității apelor subterane pentru irigații și potabilizare

2.2.3. Modelul de evaluare a riscurilor pentru sănătatea umană

2.2.4. Metode pentru evaluarea gradului de poluare și a riscului ecologic

Indicele de poluare (Pi)

Indicele de geo-acumulare (Igeo)

Indicele de risc ecologic de mediu, Ri

2.3. METODE CHEMOMETRICE UTILIZATE PENTRU EVALUAREA CALITĂȚII APELOR SUBTERANE ȘI SOLULUI

Cele mai utilizate metode chemometrice, precum analiza spațială GIS, analiza componentelor principale PCA, analiza factorilor, regresia multiplă și mai puțin utilizate, ca metoda suprafeței răspunsului RSM sunt prezentate în această lucrare.

2.3.1. Analiza spațială GIS (Geographical Information System)

GIS include mai multe metode de interpolare și geostatistice. Cele mai frecvent utilizate metode de interpolare sunt IDW, OK, SK și EBK. Interpolarea inversă cu ponderarea distanței (IDW) și krigingul sunt utilizate în condiții diferite. Panhalakr și Jarag în 2016 au susținut că metoda IDW este chiar mai bună și mai precisă decât kriging [2.49].

2.3.2. Analiza multivariată

În ultimii ani, dezvoltarea de noi tehnici analitice a făcut posibilă folosirea intensă a chemometriei, iar analiza multivariată, care permite utilizarea simultană a tuturor variabilelor, a făcut posibilă rezolvarea unor sisteme analitice complexe. Dintre metodele de analiza statistică utilizate în evaluarea mediului se prezintă în continuare patru dintre cele mai practicate.

2.3.2.1. Analiza componentelor principale PCA este una dintre cele mai importante tehnici de reducere a datelor pentru seturile de date multivariate [2.51].

2.3.2.2. Analiza factorilor (AF) este o tehnică statistică multivariată utilizată pe scară largă pentru a descrie relațiile generale dintre mai multe variabile observate cu un număr potențial mai mic de variabile neobservate, numite factori, cu o pierdere minimă de informații de fond.

2.3.2.3. Modelul de regresia multiplă

2.3.2.4. Metodologia suprafeței de răspuns RMS

2.4. BIODISPONIBILITATEA METALELOR ÎN SOLURI CONTAMINATE ȘI FACTORII CARE INFLUENȚEAZĂ MOBILITATEA ACESTOR ELEMENTE

2.5. MĂSURI DE REMEDIERE A SOLURILOR CONTAMINATE CU METALE

Fitoremedierea solurilor contaminate cu metale grele se bazează pe utilizarea unor plante cultivate in-situ pentru decontaminarea solurilor poluate. Această tehnică utilizează plante care sunt tolerante la elemente metalice și metaloizi, *Sinapis alba* fiind o plantă cu cerințe sale reduse de îngrășămintă pe bază de N (în comparație cu alte culturi), productivității ridicate și longevității sale chiar și în condiții temperate și reci.

II. CONTRIBUȚII ORIGINALE

CAPITOLUL 3 CARACTERIZAREA UNOR DEȘEURI MINIERE DIN VALEA CĂLUGĂREASCĂ

Deșeurile miniere pot avea un impact semnificativ negativ asupra mediului în funcție de unul sau mai multe criterii intrinseci, cum ar fi compoziția chimică și mineralogică, proprietățile fizice, volumul și suprafața și metodele de eliminare. Înțelegerea comportamentului de levigare a poluanților a mecanismelor care controlează acest proces referitor la principalele componente este importantă pentru evaluarea impactului asupra mediului [3.1]. Având în vedere cele de mai sus, obiectivul studiului prezentat în acest capitol a fost evaluarea compoziției chimice și mineralogice a probelor de cenușă din depozitele de cenușă de mină abandonate din Valea Călugărească.

3.1. AMPLASAMENTUL HALDELOR DE CENUȘI MINIERE

Un număr de 12 probe de cenușă tip pirită de fier au fost prelevate din haldele de deseuri chimice situate în zona abandonată a Combinatului chimic de îngrășăminte Romfosfochim - localitatea Valea Călugărească. Suprafața de sol acoperită de haldele de cenușă este de 1,57 km², zona fiind caracterizată de vegetație redusă și zone de teren afectate de compușii solubili solidificați datorită schimbărilor.

Amplasamentul haldelor de cenuși miniere este delimitat geografic de o suprafață cuprinsă între 26°11'00" și 26°12'30" longitudine nordică și între 44°56'00" și 44°56'42" latitudine estică.

3.2. CARACTERIZAREA PROBELOR DE CENUȘI MINIERE

3.2.1. Determinarea compoziției chimice

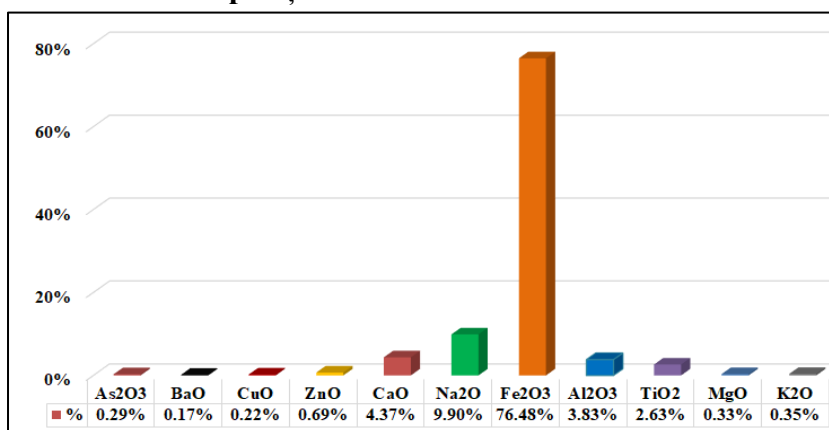


Fig. 3.2. Compoziția chimică în oxizi a probelor de cenuși miniere din Valea Călugărească redată în procente

Interpretarea rezultatelor obținute din analiza compoziției probelor de cenușă din Valea Călugărească arată că principalul constituent al cenușii este Fe, cu concentrații de până la 158

g/kg, echivalente cu concentrații de Fe_2O_3 de 76,48%. Aceste valori indică prezența unei cantități semnificative de pirită în probele de cenușă minieră din Valea Călugărească.

Elemente majore constituente ale probelor de cenușă au fost conținutul în sulfatați de până la 47,5 g/kg și concentrația de sodiu cu o valoare medie de 25,6 g/kg echivalent cu un procent de 9,90%. Aluminiul a prezentat o valoare medie a concentrației de 3,9 g/kg echivalent cu un procent de Al_2O_3 de 3,83%. Calciul a avut valoare a concentrației de 11,1 g/kg, echivalente cu valoarea conținutului de CaO în procent de 4,37%. Sulfur (S) fiind un element solubil major al cenușii prezent sub formă de sulfatați, are o relație strânsă cu prezența elementelor cu solubilitate ridicată precum Ca. Valoarea medie a sulfului solubil calculat din conținutul de sulfatați în procent a fost de 4,75 %.

Datele obținute din analiza compoziției oxidice a indicat prezența TiO_2 la o valoare procentuală de 2,63%. Valoarea pH-ului determinat în probele de cenușă analizate a prezentat valori cuprinse între 2,1 și 2,7 indicând un potențial ridicat de levigare datorat conținutului de elemente solubile, confirmat și de rezultatele obținute din analiza conductivității de 32,1 mS/cm. De asemenea, au fost observate valori reduse ale concentrațiilor de azot în procent de 0,4% și carbon organic în procent 0,45%.

3.3. ANALIZA PCA PRIVIND PROCESUL DE GENERARE AL CENUȘILOR

Reziduurile miniere sunt recunoscute ca fiind o sursă potențială importantă de materii prime reutilizabile. În afara potențialului de risc pentru mediu, reziduurile miniere sunt recunoscute ca fiind o sursă importantă de materii prime reutilizabile ținându-se cont de unele aspecte cheie care trebuie să fie caracterizate cu exactitate înainte ca aceste reziduuri miniere să fie tratate și utilizate eficient. Caracterizarea ar trebui să abordeze factori care determină compoziția, mineralogia cenușilor și comportamentul sub acțiunea factorilor climatici și înainte de evaluarea deciziilor privind reutilizarea acestora [3.5]. În acest scop s-au utilizat rezultatele obținute din analiza PCA aplicată valorilor concentrațiilor elementelor determinate din compoziția oxizilor care poate să dea informații privind procesul de generare al acestor cenuși.

3.3.1. Determinarea valorilor variabilelor obținute din analiza PCA

Analiza PCA a fost aplicată valorilor conținutului oxizilor determinați prin metoda XRF, care poate să dea informații asupra tipului de cenușă în funcție de corelațiile dintre diferiții compuși oxidici ai probelor de cenușă. Rezultatele obținute au prezentat două componente principale, PC1 și PC2 generate de analiza PCA. Prima componentă principală, PC1 a indicat un potențial de contaminare susținut de compușii oxidici, cum ar fi CuO , PbO , Sb_2O_3 , ZnO , Na_2O , MnO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , MgO și K_2O , explicând o valoare a varianței de 64,56% din totalul varianței. A doua componentă principală, PC2 a cuprins valorile datelor conținutului de TiO_2 și CaO , elemente utilizate în procesul de stabilizare a cenușii arse în industria minieră, care au constituit 28,15% din totalul varianței [3.6].

3.3.2. Caracterizarea procesului levigare a probelor de cenușă

Probele de cenuși piritice din haldele de cenuși abandonate din Valea Călugărească au fost mai întâi supuse analizei morfologice pentru a se verifica că acestea îndeplinesc condiția de bază pentru aplicarea testelor de levigare (dimensiuni de particule $\leq 1\text{mm}$). Valorile obținute din analiza suprafeței specifice și din determinarea distribuției dimensiunii particulelor, realizate cu un analizor Malvern Mastersizer 2000, au variat între 10,8 și 11,7 m^2/g iar distribuția dimensiunii particulelor pentru 10% din proba a fost de 0,356 μm , pentru

50% din proba – 0,658 μm și pentru 90% din proba 0,929 μm . Prin aceste valori s-a concluzionat prezența unei structuri amorfe (dimensiunea particulelor ≤ 1), condiție necesară aplicării testelor de levigare.

Analiza compoziției chimice a levigatelor a fost efectuată în conformitate cu standardele naționale aplicabile deșeurilor nepericuloase granulate și deșeurilor periculoase stabile și nereactive obținute pentru un raport lichid/solid L/S = 2/1 L/kg (L 1:2) și L/S = 10/1 L/kg. (L 1:10).

Interpretarea rezultatelor obținute

Dintre elementele analizate As, Cd, Co, Cr, Ba, Ni, Sb, Mn, Pb, Zn, Cu, Mn, Al, Fe, K, Na, Ca și Mg, arsenul, cadmiul și nichelul au indicat potențial periculos conform valorilor limită admise ale standardului național.

Interpretarea rezultatelor obținute din analiza testelor de levigare a indicat valori depășite la elementele cu potențial periculoase pentru mediu precum As, Cd și Ni. Analiza compoziției levigatelor a indicat valori medii ale **Arsenului** de 2,66 mg/kg în levigatul L 1:2 (levigat preparat în raport solid:lichid = 1:2) și 2,22 mg/kg în levigatul L 1:10 (levigat preparat în raport solid:lichid = 1:10), raportate la valorile limită ale standardului național de 0,4 mg/kg (L/S = 2/1, L/kg) și respectiv 2 mg/kg (L/S = 10/1, L/kg). **Cadmiul** a prezentat valori medii ale concentrației de 4,07 mg/kg în levigatul L 1:2 și 3,99 mg/kg în levigatul L 1:10, raportate la valorile limită ale standardului național de 0,6 mg/kg (L/S = 2/1, L/kg) și respectiv 1 mg/kg (L/S = 10/1, L/kg). Deși au fost observate valori ridicate ale concentrațiilor de **sulfati** în probele de levigate, de 8250 mg/kg în levigatul L 1:2 și 16408 mg/kg în levigatul L 1:10, nu au fost raportate valori depășite în raport cu valorile limită ale standardului național de 10000 mg/kg (L/S = 2/1, L/kg) și respectiv 20000 mg/kg (L/S = 10/1, L/kg).

Oxidarea piritei, atunci când este expus la aer și apă produce aciditatea crescută a probelor de levigat care prezintă până la valori medii de 3,6 în levigatul L 1:2 și 3,9 în levigatul L 1:10 și conțin care conțin SO_4^{2-} , Mn, Al, Na, Cl^- , metale și metaloizi precum As, Ni și Cd. Acest proces este complex, deoarece implică reacții chimice, biologice și electrochimice și variază în funcție de condițiile de mediu.

În scopul evaluării comportamentului principalelor elemente majore ale compoziției probelor de cenușă și probele de levigat a fost efectuată o analiză comparativă utilizând valorile procentuale ale acestora. Analiza comparativă a valorilor elementelor componente evaluate în probele de cenușă și probe de levigat (L 1:2 și L 1:10), calculate la procent sunt prezentate în Tabelul 3.3.

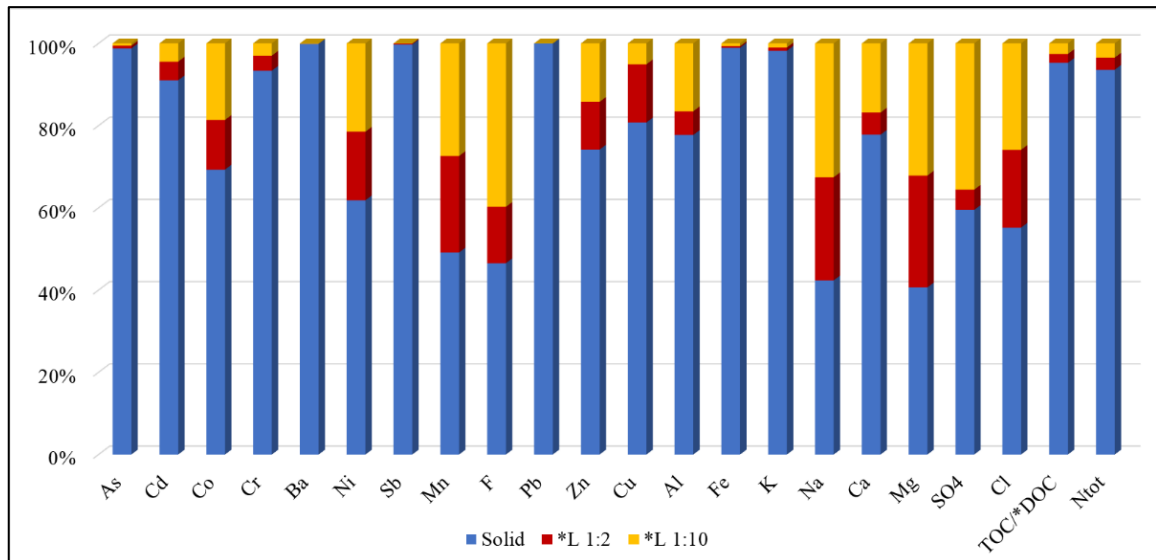


Fig. 3.3. Analiza comparativă a valorilor concentrațiilor elementelor componente evaluate în probele de cenușă și de levigat, calculate la procent

Reprezentarea grafică comparativă a valorilor elementelor componente evaluate în probele de cenușă și de levigat, calculate în procente prezintă indicații asupra elementelor cu mobilitate ridicată în soluțiile apoase. Interpretarea rezultatelor obținute a arătat ca elementele metalice și semimetalice As, Cd, Cr, Sb, Pb, Fe se află sub formă de compuși care nu au proprietăți de levigare fiind reținute de particulele materialului solid. Carbonul organic și azotul, care sunt indicatori ai fertilității și nutriției, au prezentat valori scăzute în probele de levigat.

3.3.3. Evaluarea factorilor care influențează mobilitatea carbonului organic și azotului în probele de levigat

În scopul evaluării factorilor care influențează procesul de mobilitate al carbonului organic și al azotului în soluții apoase s-a efectuat o analiză a corelației valorilor elementelor majore care determină mobilitatea acestora în soluții apoase. Figura 3.4 prezintă matricea coeficienților de corelație Pearson între valorile concentrațiilor de DOC, Ntot, SO₄²⁻, Cl⁻, Na și Mn în probele de levigat L 1:10, culoarea roșie reprezentând o corelație pozitivă iar culoarea albastră o corelație negativă.

Matricea coeficienților de corelație Pearson între valorile concentrațiilor de DOC, Ntot, SO₄, Cl, Na și Mn în probele de levigat L 1:10 indică o influența puternic negativă a salinității asupra azotului Ntot, determinată de concentrațiile sulfatilor și a clorurii de sodiu, compuși formați în procesul de levigare, cu un coeficient de corelație $r(Ntot-SO_4) = -0,905$. Valorile concentrațiilor Carbonului organic dizolvat este influențat slab pozitiv de salinitatea determinată de compușii solubili și prezenței elementelor solubile ale Mn în probele de levigat, cu valori ale $r(DOC-Cl) = 0,374$, respectiv $r(DOC-Mn) = 0,324$.

Interpretarea rezultatelor obținute indică un potențial de creștere a salinității probelor de levigat, salinitate determinată de concentrații ridicate de sulfati dizolvați. Acest fenomen poate determina și scăderea valorilor concentrațiilor de azot în aceste levigate. Rezultatele

prezentate mai sus pot fi utile evaluării impactului asupra solului pe care sunt amplasate aceste halde de deșeuri miniere precum și a zonelor arabile din acest areal.

3.4. INFLUENȚA TIMPULUI DE CONTACT ASUPRA pH-ului ȘI POTENȚIALULUI DE OXIDO-REDUCERE ÎN LEVIGATELE PROBELOR DE CENUȘĂ

Evaluarea influenței timpului de contact asupra pH-ului și a ROP pentru levigatele probele de cenușă s-au analizat în levigate preparate în raport L/S = 10/1 L/kg. Valorile pH-ului și a ROP au fost măsurate în levigate cu un aparat Multiparametru Hach HQ440D la diferiți timpi de contact ai probelor de cenușă. Influența timpului de contact asupra pH-ului (a) și a ROP (b) evaluat la timpul $t = 0$ minute, 30 minute, 2h, 8h, 24h și 48h în probe de levigat. Valoarea pH-ului de echilibru a cenușii în contact cu apa deionizată a fost de 2,8 ($t = 0$), indicând caracterul acid al materiei prime. Evoluția valorilor pH-ului față de valorile timpului de contact de 30 minute, 2h, 8h, 24h și 48h a indicat o creștere a pH-ului și stabilizarea la 3,6 în intervalul 24h-48h. ROP caracterizează evoluția unui sistem ca fiind oxidant (valori pozitive) sau reducător (valori negative). Valorile ROP măsurate în intervalul de timp menționat au prezentat valori pozitive la 30 minute de 484mV, la 2h de 486mV, la 8h de 135mV și valori negative la 24h de -327mV și la 48h de -332mV. În condiții de mediu acid, valoarea ROP este ridicată, indicând o stare de oxidare, scăzând proporțional cu creșterea pH-ului. Valorile ROP măsurate, indică un mediu oxidant al probelor de levigat stabilizat la un timp de contact de 24h, acest rezultat obținut fiind conformitate cu procedura testului de levigare.

În scopul evaluării factorilor ce influențează variația ROP în probele de levigat analizate a fost efectuată o analiză a coeficienților de corelație între elementele cu potențial solubil ridicat din probele de levigate evaluate la un timp de 24h. Interpretarea rezultatelor analizei coeficienților de corelație aplicată între valorile ROP și valorile concentrațiilor de SO_4^{2-} , Ca, Na, K, Mn și Cl^- în probe de levigat la un timp $t = 24\text{h}$ a indicat cea mai puternică corelație pozitivă între Ca solubil și ROP, $r = 0,976$, pentru o valoare $p \text{ value} < 0,05$, ceea ce arată faptul că, variația valorilor acestui element poate favoriza procese de reducere și creșterea concentrațiilor de specii solubile în probele de levigat analizate. Studii similare confirmă eficacitatea ionilor de Ca în suprimarea levigării metalelor [3.8].

3.5. ANALIZA MINERALOGICĂ A CENUȘII DE PIRITĂ

În acest studiu, pentru modelarea geochimică au fost selectați compușii cu cel mai mare potențial de dizolvare în extractele apoase ale cenușilor. Fazele minerale obținute în urma modelării geochimice și valorile indicilor de saturație SI au fost calculate pentru două tipuri de levigat L 1:2 și L 1:10.

Interpretarea rezultatelor obținute din analiza mineralogică prezentate Tabelul 3.6 a indicat probabilitatea de precipitare a sulfatului de calciu sub formă de anhidrite determinată de valoarea SI = 0,44 sau ghips, determinată de valoarea SI = 0,69 în levigatul L 1:10, valorile pozitive fiind explicate de un proces de suprasaturarea a sulfatului de calciu [3.7]. În timpul procesului de levigare, procesul de dizolvare subsaturată a predominat în extractul apos L 1:2, după cum reiese din valoarea negativă a SI.

Cele mai ridicate valori ale SI sunt prezente în tipurile de minerale a căror compoziție includ minerale cu conținut de F-, precum:

- $\text{CuF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ cu o valoare a SI = -15,8 în levigatul L 1:2 și SI = -12,1 în levigatul L 1:10;
- CaF_2 (Fluorite), cu o valoare a SI = -9,09 în levigatul L 1:2 și SI = -4,37 în levigatul L 1:10;
- minerale cu conținut de sulfat precum Chalcantite
- $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ cu o valoare a SI = -3,66 în levigatul L 1:2 și SI = -3,05 în levigatul L 1:10.

Au fost identificate și minerale formate prin asocierea sulfatului cu metale precum Cd, Cu, Zn sau Mn ale căror fracții mobile au prezentat un grad ridicat de solubilitate în ambele tipuri de levigat.

3.6. CONCLUZII PARȚIALE

În acest capitol s-a realizat o analiză a compozițiilor unor probe de deșeuri miniere din halde abandonate situate în Valea Călugărească și o analiza PCA a compoziției de oxizi privind procesul de generare al acestor cenuși. De asemenea au fost incluse în acest capitol o caracterizare a procesului levigare a probelor de cenușă, influența timpului de contact asupra pH-ului și a potențialului de oxido-reducere în probe de levigat și o analiza mineralogică a cenușilor.

Interpretarea rezultatelor analizei compoziției chimice a probelor de cenușă din Valea Călugărească a indicat prezența elementelor potențial periculoase precum Pb, Zn, Cu, Fe și Al. Conținutul ridicat de Fe a indicat prezența piritei în compoziția probelor de cenușă analizate. Analiza PCA a compoziției de oxizi a identificat prezența elementelor dioxid de titan și oxid de calciu utilizate ca stabilizatoare în procesele de ardere a cenușilor miniere.

Interpretarea rezultatelor analizei probelor de levigat efectuată în conformitate cu standardele naționale aplicabile deșeurilor granulare nepericuloase și deșeurilor stabile nepericuloase nereactive, a arătat depășiri nesemnificative pentru metalele As, Cd, și Ni care formează compuși cu proprietăți scăzute de levigare. Carbonul organic și azotul a prezentat mobilitate scăzută datorită prezenței concentrațiilor ridicate de sulfați și fluoruri care pot determina creșterea salinității în probele de levigat.

Rezultatele obținute din studiul influenței timpului de contact asupra pH-ului și potențialului de oxido-reducere în probele de levigat au indicat prezența unui mediu oxidant și a unui pH puternic acid stabilizate la un timp de contact de 24h, procesul fiind influențat pozitiv de creșterea concentrației de Ca solubil în probele de levigate.

Indicii de saturație pentru diferite minerale calculați pe baza concentrațiilor de elemente componente ale cenușilor, indică prezența sulfatului de calciu format în urma unor procese de dizolvare nesaturate în probele de levigat și tendință de precipitare determinată de procesul de suprasaturare al acestui mineral.

Rezultatele obținute sunt utile pentru evaluarea solurilor afectate de prezența depozitelor de cenușă de mină.

CAPITOLUL 4

CARACTERIZAREA SOLURILOR DIN ZONE AFECTATE DE PREZENȚA UNOR HALDE DE DEȘEURI MINIERE DIN VALEA CĂLUGĂREASCĂ

Studiul caracterizării unor soluri din Valea Călugărească prezentat în acest capitol a avut ca scop cunoașterea nivelului de fertilitate a acestor soluri din zona limitrofă unor halde de cenuși abandonate și evaluarea riscului de poluare determinat de prezența acestor cenuși. Actualizarea bazei de date privind impactul prezenței cenușilor asupra solurilor din apropierea haldelor abandonate este importantă pentru protecția și utilizarea durabilă a terenului agricol respectiv, pentru prevenirea degradării și păstrarea funcțiilor sale. Cei mai importanți beneficiari direcți ai datelor obținute în urma acestei cercetări sunt fermierii locali și în general, toți locuitorii din această regiune.

4.1. CARACTERIZAREA ZONEI AGRICOLE DIN VALEA CĂLUGĂREASCĂ

4.1.2. Poluare solurilor din Valea Călugărească

Pe teritoriul comunei Valea Călugărească există încă surse de poluare a solului și/sau a pânzei freatice, cum ar fi bataluri, halde și decantoare, deși în prezent activitățile desfășurate de combinatul chimic "ROMFOSFOCHIM", principalul poluator al zonei, au încetat. Singura sursă activă de contaminare a solului și apei provine din aplicarea îngrășămintelor chimice sau a ierbicidelor pentru creșterea producției agricole. Acest lucru are un impact local și de scurtă durată. În plus, sunt prezente zone cu exces de umiditate în care există bălțiri, situate de obicei lângă cursurile de apă, unde vor fi utile măsurile de drenaj pentru ape. Apele superficiale se acumulează în straturile subterane deschise din cauza substratului argilos impermeabil.

Datorită prezenței fenomenului de eroziune hidrică a solului din zona amintită, fertilitatea acestor soluri este redusă, fiind necesară aplicarea regulată de îngrășămintă organice și minerale. Aceasta întrebuițare, pe lângă efectele benefice, ar putea avea un impact negativ asupra producției de biomasă a culturilor agricole din regiunea afectată.

4.1.4. Prelevarea și pregătirea probelor de sol pentru analiză

În vederea determinării gradului de contaminare al solurilor cu poluanți metalici și semimetalici (Zn, Cd, Pb și As) și a evaluării calității acestora, au fost prelevate probe de sol din unsprezece locații situate în perimetrul haldelor de cenuși pirită.

Amplasamentul ariei de studiu, prezentat în Figura 4.4 a cuprins zona comunei Valea Călugărească și suprafețe arabile situate în zona limitrofă unor halde de deșeuri chimice formate din cenuși de pirită. Locațiile au fost situate pe un areal de aproximativ 2km în jurul depozitelor de deșeuri chimice abandonate.

4.2. CARACTERIZAREA FIZICO-CHIMICĂ A PROBELOR DE SOL DIN ZONA VALEA CĂLUGĂREASCĂ

În vederea stabilirii stării de calitate a solurilor prelevate din regiunea haldelor abandonate din zona Valea Călugărească, s-au realizat o serie de studii fizico-chimice, scopul

acestora fiind, în principal, evaluarea unor indicatori fizico-chimici semnificativi în poluarea solurilor, iar în cazul de față aceasta evaluare fiind asociată cu prezența unor cenuși piritice.

Parametrii analizați pentru caracterizarea fizico-chimică a solurilor au fost următorii: umiditatea, pH-ul, conductivitatea electrică, azotul asimilabil (NO_3), conținutul de săruri solubile (sulfati, cloruri), cationi compusilor solubili (Ca, Na, Mg, K), conținutul de carbon organic al solului, conținutul de azot total, fosforul total, metale și metaloizi (As).

4.2.2. Interpretarea rezultatelor obținute din analiza parametrilor fizico-chimici a probelor de sol din zona Valea Călugărească

Interpretarea rezultatelor obținute din analiza metalelor și metaloizilor soluri din arealul unor halde de cenuși piritice a regiunii Valea Călugărească a arătat valori crescute ale concentrației de Fe cu valori medii de 85,1 g/kg, în special pentru solurile din apropierea haldelor (S3 – 512,8 g/kg, S4 – 181,4 g/kg și S5 – 43,5 g/kg).

Valori crescute ale concentrației au fost obținute pentru următoarele elemente potențial periculoase:

- *Arsenul*: valori ale concentrației de 33,5 mg/kg cu valori crescute în solurile S3 – 151 mg/kg, S4 – 69,4 mg/kg și S5 – 86,4 mg/kg;

- *Cuprul*: valori crescute ale concentrațiilor în solurile S3 – 1091 mg/kg, S4 – 735 mg/kg și S5 – 211 mg/kg cu o medie de 238,4 mg/kg;

- *Cadmiul*: valori crescute ale concentrațiilor în solurile S3 – 15,79 mg/kg, S4 – 9,44 mg/kg și S5 – 2,59 mg/kg cu o medie de 3,3 mg/kg;

- *Manganul*: valori ale concentrației de 370,8 mg/kg cu valori maxime în solul S4 – 572 mg/kg;

- *Nichelul*: valori ale concentrației de 27,8 mg/kg cu valori maxime în solul S11 – 43,9 mg/kg;

- *Plumbul*: valori crescute ale concentrațiilor în solurile S3 – 2916 mg/kg, S4 – 1224 mg/kg și S5 – 130 mg/kg cu o medie de 406,7 mg/kg;

- *Stibiul*: valori crescute ale concentrațiilor în solurile S3 – 2869 mg/kg, S4 – 2232 mg/kg și S5 – 552 mg/kg cu o medie de 597,1 mg/kg.

Concentrația indicatorilor prezentați mai jos s-a situat în valori normale ale solurilor, după cum urmează:

Cromul a fost identificat în probele de sol cu o valoare medie a concentrației de 17,2 mg/kg, titanul - 134,8 mg/kg, thaliul - 9,5 mg/kg, vanadiul – 24, mg/kg și bariul cu o valoare a concentrației de 185,3 mg/kg. Calciul a fost elementul majoritar dintre cationii solubili cu valori ale concentrației cuprinse între 125 mg/kg și 377 mg/kg, ordinea valorilor medii fiind următoarea: Ca – 306 mg/kg > Mg – 18,7 mg/kg > K – 17,2 mg/kg > Na – 15,8 mg/kg.

pH-ul solurilor a fost între 5,30 și 6,71, solul situat la 50m de haldele de cenuși prezentând caracter acid (S3).

Conductivitatea a indicat valori crescute în solurile S3 – 1940 $\mu\text{S}/\text{cm}$, S4 – 1214 $\mu\text{S}/\text{cm}$ și S5 – 765 $\mu\text{S}/\text{cm}$ datorate concentrațiilor de crescute de sulfati cu valori de 1054 mg/kg în S3, 968 mg/kg în S4 și 566 mg/kg în S5.

Solurile analizate au prezentat o valoare medie a umidității de 18,5%.

Valori scăzute ale concentrațiilor de nitrati (6,25 mg/kg în S3, 8,16 mg/kg în S4, 15,3 mg/kg în S5), de Ntot (0,10% în S3, 0,10% în S4, 0,20% în S5) și TOC (1,00% în S3, 0,88% în S4, 1,12% în S5) au fost înregistrate în probele de sol din arealul cenușilor piritice.

Amoniul din solurile analizate a avut concentrații scăzute cuprinse între 3,02 mg/kg și 45,6 mg/kg. Ptot a prezentat valori ale concentrației de 0,50 % cu valori minime în solul S4 de 0,12%. Clorurile au avut valori cuprinse între 10,2 mg/kg și 17,3 mg/kg.

4.3. CARACTERIZAREA AGROCHIMICĂ A PROBELOR DE SOL DIN ZONA VALEA CĂLUGĂREASCĂ

Pentru evaluarea stării de calitate a solurilor prelevate din arealul haldelor de cenuși piritice, s-au realizat și investigații agrochimice, scopul acestora fiind, în principal, stabilirea gradului de fertilitate a solului prin evaluarea unor indicatori semnificativi rezultați din evaluarea poluării solurilor. În acest scop s-a calculat capacitatea de schimb cationic CEC, conținutul în humus, indicele de azot, raportul C:N și raportul N:P din sol, utilizând valorile experimentale ale acestor parametrii.

4.3.2. Interpretarea rezultatelor obținute din analiza indicatorilor de fertilitate a solurilor

Dinamica *capacității de schimb cationic CEC* este invers proporțională cu dinamica acidității de schimb și direct proporțională cu valoarea concentrației de cationi bazici de schimb. Prin urmare, s-a observat o creștere semnificativă a CEC de 20,4% în solul situat la 50m (S3) și 11,4% în solul de 100m (S4) distanță de haldele de cenuși, în comparație cu probele de sol de control (S6 - solul martor). Acest lucru sugerează că este posibil ca sărurile din sol să fi fost solubilizate crescând gradul de salinitate în probele de sol care afectează presiunea osmotică a soluției solului. Valoarea CEC indică prezența mineralelor argiloase în compoziția minerală a solurilor.

Gradul de saturație în compuși cu pH bazic a solului a avut valori cuprinse între 74,2% și 83% în probele de sol localizate la o distanță mai mare de 200m de haldele abandonate. Valorile compuși cu pH bazici (SB) au scăzut în probele de sol S3 – 31,8% și S4 – 60,4% datorită acidității acestora asociată cu prezența cenușilor piritice.

Valorile scăzute ale conținutului de *Humus și a Azotului asimilabil* în solurile S3, S4 și S5 de 1,72%, 1,52% și 2,65% și respectiv 1,9 mg/kg, 2,4 mg/kg și 4,0 mg/kg indică un grad scăzut al nutrienților în structura solului.

Raportul C:N al solurilor a arătat valori crescute în regiunea adiacentă haldelor de cenușă de 10,0 în S3, 8,8 în S4 și 7,7 în S5, restul probelor având valori cuprinse între 1,30 și 3,74. Aceste diferențe indică o schimbare a structurii solului în zona apropiată de haldele de cenușă și o creștere a vitezei de descompunere a materiei organice proporțional cu scăderea disponibilității nutrienților pentru plante, în acest caz solurile având o fertilitate scăzută. Harta de distribuție spațială a valorilor raportului C:N în probe de sol din arealul depozitelor de cenuși piritice din zona Valea Călugărească este prezentată în Figura 4.5, culoarea roșie indicând valori maxime, iar culoarea albastră valorile minime. Aceasta arată un nivel scăzut al fertilității în solurile ce ocupă o suprafață de până la aproximativ 500m în jurul depozitelor de cenuși [4.3].

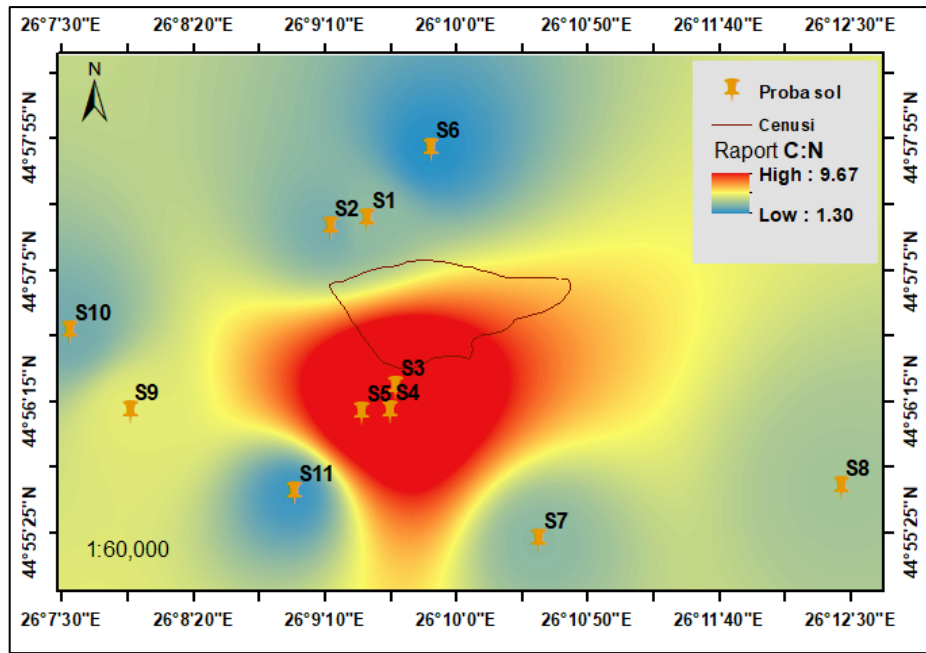


Fig. 4.5. Distribuția spațială a valorilor raportului C:N în probe de sol din arealul depozitelor de cenuși piritice din zona Valea Călugărească

Raportul N:P a prezentat valori cuprinse între 0,29 și 1,61. Valorile scăzute prezente în solurile din zona apropiată depozitelor de deșeuri piritice arată o slabă disponibilitate a nutrienților către plante, sub influența efectelor combinate ale climei asociate cu prezența cenușilor. Harta de distribuție spațială a valorilor raportului N:P în probe de sol din arealul haldelor de cenuși piritice prezentată în figura 4.6 a indicat modificări semnificativ negative asupra fertilității solurilor pe o suprafață extinsă ce afectează și zonele arabile situate în afara arealului studiat. Semnificația culorilor indică existența unor soluri cu fertilitate scăzută (culoarea verde) și a unor soluri cu o fertilitate normală (culoarea roșie).

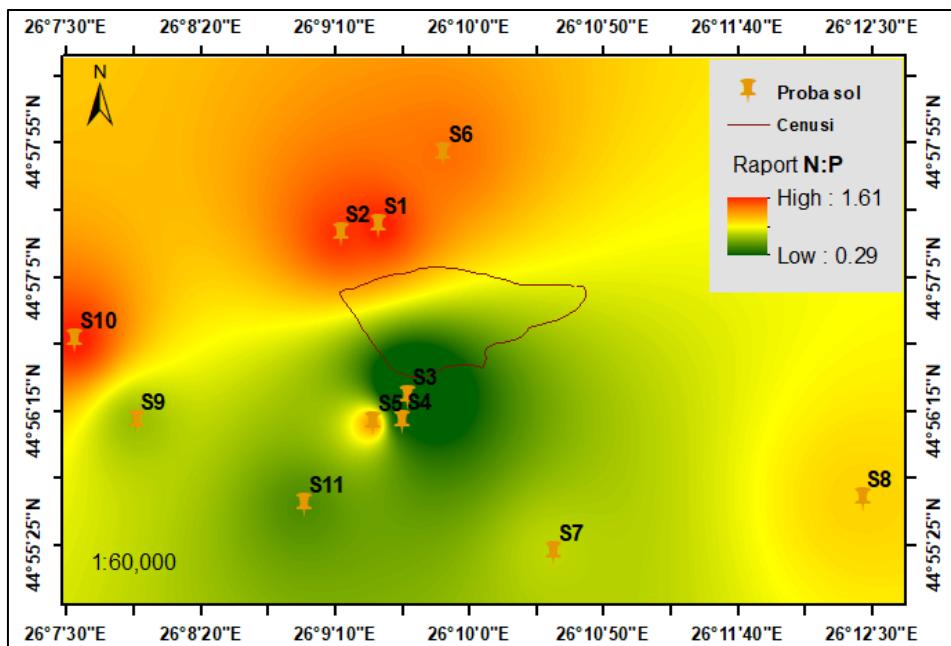


Fig. 4.6. Distribuția spațială a valorilor raportului N:P în probe de sol din arealul haldelor de cenuși piritice din zona Valea Călugărească

4.4. ANALIZA PCA PRIVIND FACTORII CU IMPACT ASUPRA FERTILITĂȚII SOLURILOR DIN ZONA VALEA CĂLUGĂREASCĂ

În scopul evaluării factorilor cu impact asupra fertilității solurilor afectate de prezența unor halde abandonate de cenuși de pirită a fost realizată analiza componentelor principale PCA utilizând soft-ul de statistică NCSS 2021, metoda fiind prezentată în Capitolul 2. Testul Kaiser-Meyer-Olkin (KMO) a fost utilizat pentru a evalua adecvarea valorilor tuturor variabilelor incluse, o valoare KMO > 0,6 fiind considerată acceptabilă în ceea ce privește eficiența analizei. Analiza PCA privind factorii ce influențează fertilitatea solurilor afectată de prezența cenușilor piritice este prezentată în Figura 4.6 în care au fost incluse valorile Ntot, TOC, Ptot, N-asim, pH-ului, ale conductivității și ale rapoartelor C:N, respectiv N:P. Au fost generate două componente principale PC1 și PC2, valoarea KMO = 0,721 pentru (N=12) (patru replicare a trei probe din fiecare probă de sol) confirmând aplicabilitatea metodei. Prima componentă principală PC1 a prezentat 84,2% din varianța totală și a grupat componentele care influențează raportul C:N, respectiv, concentrația de sulfat solubil și conținutul de componente solubile dizolvabile indicat de valoarea conductivității. A doua componentă principală a avut 12,3% din varianța totală, grupând elementele care susțin nutriția plantelor (Ntot, TOC, Ptot, N-asim).

Aceasta analiza PCA a arătat că fertilitatea solurilor din zona haldelor abandonate situate în apropierea comunei Valea Călugărească este afectată de salinitatea crescută a acestor soluri, salinitate determinată de concentrațiile ridicate ale sărurilor dizolvate, în special ale sulfatilor proveniți din levigarea componentelor dizolvabile ale cenușilor.

4.5. EVALUAREA POLUĂRII CU METALE A SOLURILOR DIN AREALUL UNOR HALDE DE CENUȘI PIRITICE

Este bine cunoscut faptul ca metalele cu potențial periculos se numără printre cei mai importanți poluanți de mediu, datorită toxicității, al proprietăților de bioacumulare, ele fiind de asemenea non-biodegradabile. Solurile din zona de depozitare a deșeurilor chimice din Valea Călugărească fiind afectate de prezenta acestor deseuri miniere, este importanta evaluarea poluarii cu metale pentru luarea unor decizii privind planificarea utilizării terenurilor respective. Nu există literatură de specialitate despre poluarea cu metale grele în solurile din zona Valea Călugărească.

Obiectivul principal al acestui studiu a fost evaluarea concentrațiilor de Pb, As, Cd, Cr, Co, Mn, Zn și Sb în solurile situate dinn arealul acestor halde abandonate.

Valorile concentrațiilor de metale și metaloizi în probele de sol prezentate în Tabelul 4.2 au fost comparate cu valorile limită admise în conformitate cu Standardul național - Ordinul 278/2011 și cu valorile concentrațiilor acestor elemente în probele de cenușă prezentate în Capitolul 3. În scopul evaluării nivelului de contaminare cu elementele potențial periculoase a regiunii studiate au fost generate hărți de distribuție spațială utilizând metodologia prezentată în subcapitolul 4.3.

Compararea conținutului de arsen din probele de sol cu valorile conținutului de arsen din probele de cenușă și cu valorile limită admise

Figura 4.8a. reprezintă compararea valorilor concentrației de As în probe de sol cu valorile limită ale standardului național și cu valorile obținute în probele de cenușă. În conformitate cu valoarea limită admisă a standardului național de 5 mg/kg, conținutul de arsen în probele de sol analizate depășește aceasta limită în 73% din probele de sol. Valorile cele mai mari s-au determinat în solurile arabile aflate la o distanță cuprinsă între 50 – 200m de haldele de cenușă (valoarea maxima de 197 mg/kg). Nivelul ridicat al concentrației de As în această zonă ar putea fi datorat aportului de arsen din compoziția cenușii de pirită (384 mg/kg) dar și depunerilor atmosferice din perioadele schimbărilor climatice (vânt și ploaie). De asemenea o sursă importantă a creșterii concentrațiilor de Arsen sunt oxizii de Fe(III) care prezintă o afinitate crescută pentru speciile As(III) și As(V) la valori scăzute ale pH-ului.

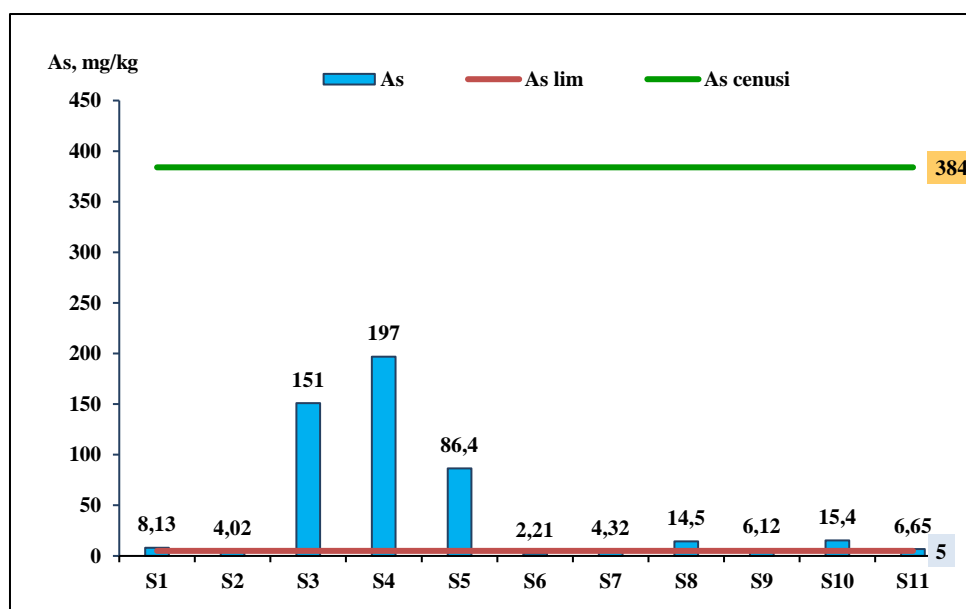


Fig. 4.8a. Comparație între valorile concentrației de As din probele de sol cu valorile limită ale standardului național și cu valorile obținute din probele de cenușă din zona Valea Călugărească

Harta distribuției spațiale a valorilor concentrațiilor Arsenului în solurile din regiunea haldelor de cenuși de pirită prezentată în Figura 4.8b, indică contaminarea din întreaga zonă de studiu cu acest element chimic. Se observă că nivelul de distribuție este extins la aproximativ 2 km fata de zona depozitelor, aceasta extindere fiind explicabila prin influența vântului a cărui direcție este de obicei E → V (sursa: accuweather/wind-flow) [4.4]. În restul zonelor din aria de studiu valorile concentrațiilor de As au variat între 2,21mg/kg în S6 (solul martor) și 14,5 mg/kg în S8.

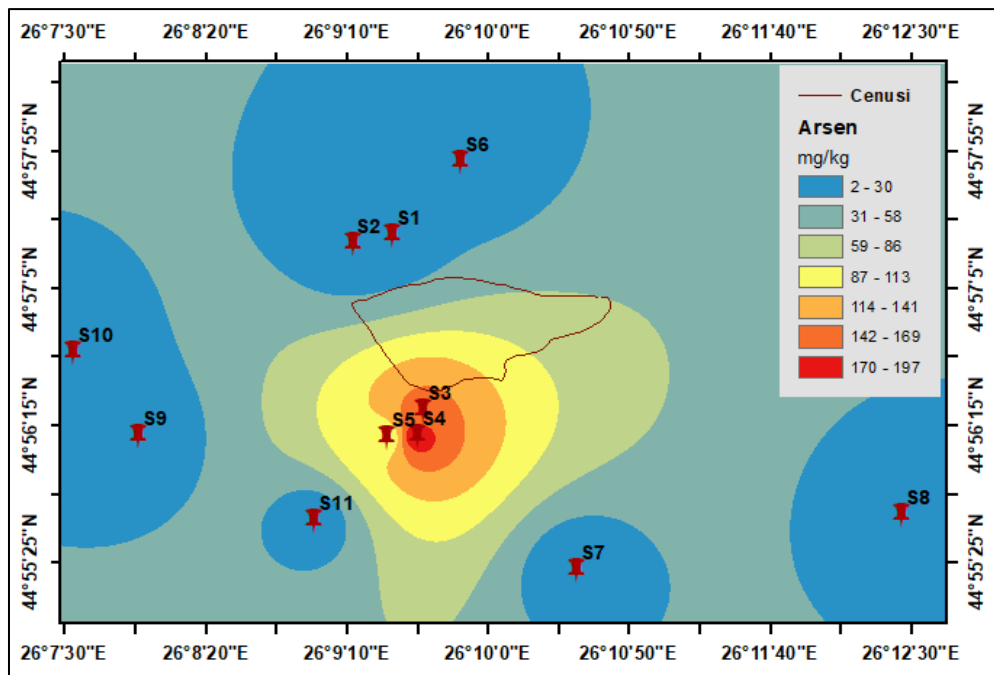


Fig. 4.8b. Harta distribuției spațiale a valorilor concentrațiilor Arsenului în solurile din regiunea haldelor de cenuși de pirită din zona Valea Călugărească

Compararea conținutului de cadmiu din probele de sol cu valorile conținutului de cadmiu din probele de cenușă și cu valorile limită admise

În conformitate cu valoarea limită admisă a standardului național de de 1 mg/kg, conținutul de cadmiu în probele de sol analizate depășește această limită în 64% din probele de sol.

Valorile maxime de 15,7 mg/kg au fost observate în două din solurile arabile aflate la o distanță cuprinsă între 50 – 100m de haldele de cenuși chimice. Harta distribuției spațiale a valorilor concentrațiilor de cadmiu în solurile din regiunea haldelor de cenuși de pirită prezentată în Figura 4.9b, indică o contaminare care nu se datorează prezenței cenușilor de pirită (concentrația Cd = 80 mg/kg), distribuția acestui element fiind redusă la o distanță de aproximativ 200m. Depunerile atmosferice pot fi considerate o sursă a conținutului crescut al acestui element în solurile din această zonă. În alte probe de sol valorile concentrațiilor de Cd au variat între 0,73 mg/kg (S6 - sol martor) și 1,36 mg/kg (S2).

Compararea conținutului de cupru din probele de sol cu valorile conținutului de cupru din probele de cenușă și cu valorile limită admise

În conformitate cu valoarea limită admisă a standardului național de 20 mg/kg, conținutul de arsen în probele de sol analizate depășește această limită în toate probele de sol.

Distribuția spațială a valorilor concentrațiilor de cupru în solurile din regiunea cenușilor piritice prezentată în Figura 4.10b, indică o contaminare a zonei afectată de prezența concentrațiilor ridicate ale acestui element chimic din cenușile de pirită (1018 mg/kg). Cu complexează puternic la un pH = 5,5 solubilitatea acestui element fiind invers proporțională cu pH-ul.

Compararea conținutului de mangan din probele de sol cu valorile conținutului de mangan din probele de cenușă și cu valorile limită admise

În conformitate cu valoarea limită a standardului național de 900 mg/kg, nu au existat valori depășite ale manganului în probele de sol analizate.

Harta distribuției spațiale a valorilor concentrațiilor de mangan în solurile din regiunea haldelor de cenuși de pirită prezentată în Figura 4.11b, indică o ușoară creștere a valorilor concentrațiilor în zona îndepărtată de haldele de cenuși chimice.

Compararea conținutului de nichel din probele de sol cu valorile conținutului de nichel din probele de cenușă și cu valorile limită admise

. În conformitate cu valoarea limită a standardului național de 20 mg/kg, o singură proba de sol (S3) a prezentat valori depășite al acestui element chimic.

Distribuția spațială a valorilor concentrațiilor de nichel în solurile din regiunea haldelor de cenuși de pirită prezentată în Figura 4.12b, indică o repartizare uniformă a acestui element în zona de studiu. Creșterea concentrațiilor de Ni apropiate de valorile limită admisă poate fi de natură genetică datorită dezechilibrului ciclului C:N.

Compararea conținutului de plumb din probele de sol cu valorile conținutului de plumb din probele de cenușă și cu valorile limită admise

În conformitate cu valoarea limită admisă a standardului național de 20 mg/kg, conținutul de plumb în probele de sol analizate depășește aceasta limită în 64% din probele de sol.

Valoarea cea mai mare a fost determinată în solul S3 aflat la o distanță de 50m față de haldele de cenușă de pirită. Solul aflat la o distanță de 100m a avut o concentrație de 1224 mg/kg, iar cel la 200m a prezentat o valoare a concentrației de 130 mg/kg. Rezultatele obținute indică un nivel ridicat al concentrației de Pb în această zonă afectată de prezența cenușii piritice cu un conținut ridicat al acestui element (4356 mg/kg) și oferă date utile despre comportamentul acestuia în timp. Particulele de sol fiind suprasaturate cu un conținut ridicat de Pb, este favorizat procesul de precipitare. În acest fel, poate fi explicată limitarea unui nivel foarte crescut de contaminare la o distanță de aproximativ 100m de haldele de cenuși miniere.

Compararea conținutului de stibiu din probele de sol cu valorile conținutului de stibiu din probele de cenușă și cu valorile limită admise

În conformitate cu valoarea limită admisă a standardului național de 5 mg/kg, conținutul de stibiu în probele de sol analizate depășește aceasta limită în 36% din probele de sol.

Distribuția spațială a valorilor concentrațiilor de stibiu în solurile din regiunea haldelor de cenuși de pirită indică un comportament asemănător contaminării cu plumb.

Compararea conținutului de zinc din probele de sol cu valorile conținutului de zinc din probele de cenușă și cu valorile limită admise

În conformitate cu valoarea limită admisă a standardului național de 100 mg/kg, conținutul de arsen în probele de sol analizate depășește această limită în 54% din probele de sol. Harta distribuției spațiale a valorilor concentrațiilor de zinc în solurile din regiunea haldelor de cenuși de pirită, indică contaminarea terenului limitată la o suprafață de aproximativ 200m. Creșterea valorilor concentrațiilor în zonele mai îndepărtate de haldele de cenuși chimice ar putea fi determinată de procese de depunere atmosferică a particulelor de cenușă care au levigat în soluția solului.

4.6. STABILIREA GRADULUI DE POLUARE CU METALE A SOLURILOR ȘI A RISCULUI ECOLOGIC PENTRU MEDIU

Stabilirea gradului de poluare cu metale a solurilor și a riscului ecologic pentru mediu este un obiectiv strategic la nivel național și internațional, numeroase studii au făcut posibilă crearea unei baze de date extinsă cu valori de fond ale elementelor chimice potențial periculoase, care pot fi utilizate pentru evaluarea calitatii mediului.

În acest studiu s-a realizat stabilirea gradului de poluare cu metale potențial periculoase a solurilor din zona Valea Calugareasca afectate de prezența unor halde de cenușă de pirită și a riscului ecologic pentru mediu. Pentru aceasta au fost folosiți diverși indici geochimici precum Indicele de poluare PI, Indicele de geoacumulare Igeo și Indicele de risc ecologic pentru mediu Ri. Indicii PI, Igeo au fost utilizați pentru evaluarea nivelului de poluare a solurilor față de un singur element chimic potențial periculos. Indicele de risc ecologic integrat Ri este orientat către întregul grup de poluanți oferind o evaluare cuprinzătoare a nivelului de poluare al acestor soluri. Formulele de calcul ale indicilor geochimici utilizați și clasificarea acestora au fost prezentate în Capitolul 2.

4.6.1. Indicele unic de poluare (PI)

Stabilirea gradului de poluare a solurilor cu arsen, cadmiu, cupru, plumb, stibiu și zinc pe baza valorilor Indicelui de poluare PI este prezentată în Tabelul 4.6.

Interpretarea rezultatelor obținute din evaluarea Indicelui unic de poluare (PI), calculat pentru fiecare dintre cele șase elemente analizate As, Cd, Cu, Pb, Sb, Zn din probele de sol, a indicat valori crescute ale indicelui PI pentru Pb cu un $PI = 286$ și pentru Zn cu un $PI = 65,5$ în solul S3 prelevat la 50m de haldele de cenuși piritice (Figura 4.1). Cele mai scăzute valori ale PI au fost observate pentru Sb și Cu, cu un PI de 0,2 și 0,4. Solurile din zona situată în apropierea depozitelor de deșeuri chimice au prezentat un grad crescut de poluare cu elemente potențial periculoase în următoarea ordine: $Pb > Zn > Cd > As > Cu > Sb$ pentru solurile S3 și S4 (Figura 4.1). Solul S5 din locația situată la 200m de haldele de cenuși a prezentat un grad crescut de poluare cu Pb, Zn, As și Cd.

4.6.2. Indicele de poluare geochimică (Igeo)

Stabilirea gradului de poluare geochimică a solurilor cu arsen, cadmiu, cupru, plumb, stibiu și zinc pe baza valorilor Indicelui de geoacumulare Igeo este prezentată în Tabelul 4.7.

Interpretarea rezultatelor obținute din evaluarea gradului de poluare geochimică a solurilor cu elemente potențial periculoase pentru mediu pe baza indicelui de geoacumulare (Igeo) a arătat că solurile S3, S4, conform scalei de clasificare prezentată în Capitolul 2, au evidențiat un grad de contaminate foarte crescut cu metale toxice urmând ordinea: $Pb > Zn >$

As > Sb > Cd. Valorile obținute pentru proba de sol S5 au indicat un grad de poluare foarte crescut cu plumb, zinc, arsen și cadmiu. Valorile Igeo calculate pentru aceste elemente au fost caracterizate printr-o variabilitate crescută.

4.6.3. Indicele de risc ecologic integrat pentru mediu (Ri)

Stabilirea gradului de risc ecologic pentru mediu al solurilor poluate cu arsen, cadmiu, cupru, plumb, stibiu și zinc pe baza valorilor lui Ri este prezentată în Tabelul 4.8. Interpretarea acestor date a indicat un risc ecologic foarte ridicat pentru mediu în probele de sol S3 și S4 prin contaminarea cu arsen, cadmiu și plumb. Proba de sol S5 a prezentat un risc ecologic considerabil determinat de poluatorul arsen.

Din datele obținute în acest capitol s-a realizat evaluarea gradului de poluare al solurilor din zona rurală Valea Călugărească afectată de prezența unor halde de cenuși de pirită care a indicat un nivel crescut de poluare cu arsen, cadmiu și plumb al unei suprafețe de teren de aproximativ 200m în jurul acestor depozite abandonate. A fost stabilit riscul ecologic pentru mediu al acestor soluri determinat de poluarea cu arsen.

4.7. REMEDIEREA SOLURILOR CONTAMINATE CU METALE TOXICE

Solurile din zona rurală Valea Călugărească afectată de prezența unor halde de cenuși de pirită au o fertilitate redusă și un nivel relativ crescut de poluare, necesitând implementarea unor măsuri de remediere. În acest studiu s-a optat pentru alegerea unei soluții de remediere a solurilor contaminate care a inclus utilizarea aplicației SQAPP dezvoltată în cadrul proiectului HORIZON 2020. Aceasta aplicație a generat un scenariu privind alegerea diverselor tehnici de remediere a solurilor poluate cu arsen (în acest studiu – solul S5). Valorile de referință introduse în aplicația amintită au inclus rezultatele din Tabelul 4.2 pentru solul S5, un sol arabil cu un risc ecologic considerabil pentru mediu prin contaminare cu arsen. Baza de date existentă în aplicație, rezultată din toate studiile realizate pentru evaluarea calitatii solurilor din zona solului S5, situată la o distanță de 200m de haldele abandonate de cenuși, include valori din domeniul geochimic, agronomic și pedologic. Datele obținute în acest studiu sunt valoroase, ele putând fi utilizate pentru actualizarea acestei baze de date.

Figura 4.16 prezintă etapele parcurse pentru îndeplinirea obiectivului final privind alegerea unor anumite tehnici de remediere a solului S5, evaluat cu risc considerabil de contaminare ecologică datorat prezenței substanțelor potențial periculoase pentru mediu.

Conform Figurii 4.16, etapele parcurse pentru alegerea unor tehnici de remediere a solului S5 poluat cu arsen, cadmiu și plumb utilizând aplicația SQAPP au fost următoarele:

- Stabilirea locației, amplasamentul putând fi localizat manual sau automat;
- Introducerea valorilor caracteristice solului obținute în acest studiu. Datele obținute în acest studiu au un font de culoare albastră;
- Stabilirea tipurilor de amenințări asupra calității solului;
- Evaluarea gradului de amenințare și a potențialului de îmbunătățire al caracteristicilor solului
- Recomandări privind tehnicile de remediere.

Principalele recomandări de remediere a solului contaminat cu arsen, cadmiu și plumb generate de aplicația SQAPP au fost:

- fitoremedierea;

- aplicarea de paturi germinative ridicate pentru sfârâmarea și ameliorarea structurii solului;
- utilizarea tehnicilor specifice unei agriculturi conservative în scopul regenerării terenului arabil;
- minimizarea irigațiilor cu apă salinată;
- cultivarea de plante cu sistem radicular adânc ca sfecla de zahăr și floarea soarelui.

4.8. CONCLUZII PARȚIALE

În capitolul 4 al acestei teze de doctorat s-a realizat caracterizarea unor soluri din zone afectate de prezența unor halde de cenuși piritice din regiunea rurală Valea Călugărească. Atingerea acestui obiectiv a inclus caracterizarea fizico-geografică a zonei studiate, caracterizarea fizico-chimică și agrochimică a probelor de sol și o analiză PCA privind factorii cu impact asupra fertilității solurilor. De asemenea a fost realizată evaluarea poluării cu metale a solurilor din arealul unor halde de cenuși piritice și stabilirea gradului de poluare cu metale a solurilor și a riscului ecologic pentru mediu privind contaminarea cu elemente potențial periculoase.

Interpretarea rezultatelor obținute în acest studiu prezentat în acest capitol a arătat o extindere a contaminării pe o suprafață de aproximativ 200m în jurul depozitelor abandonate, gradul de poluare fiind redus considerabil de creșterea distanței față de haldele de cenuși piritice.

Aplicația SQAPP dezvoltată în cadrul Proiectului HORIZON 2020, având ca bază de date parțiale informațiile obținute în acest studiu, a recomandat cele mai eficiente proceduri de remediere a solurilor.

CAPITOLUL 5

CALITATEA APELOR SUBTERANE

DIN VALEA CĂLUGĂREASCĂ

5.1. CARACTERIZAREA ACVIFERULUI DIN VALEA CĂLUGĂREASCĂ

5.1.2. Poluarea apelor subterane

Studiul asupra calității solurilor afectate de prezența deșeurilor abandonate de cenuși piritice din zona Valea Călugărească prezentat în capitolul 4 a identificat o serie de surse de substanțe chimice potențial periculoase pentru mediu precum arsen, cadmiu, plumb și un grad crescut de salinitate determinat de prezența sulfatilor levigați din probele de cenușă piritică.

În acest context, s-a efectuat un studiu comparativ al calității apelor subterane din această regiune, atât din punct de vedere al poluării antropice cât și al poluării din surse naturale. Au fost determinați indicatorii utilizați în scopul evaluării calității apelor pentru irigații și consum.

5.3. COMPOZIȚIA CHIMICĂ A APELOR SUBTERANE DIN VALEA CĂLUGĂREASCĂ

În vederea studierii compoziției chimice a apelor subterane, treizeci de probe au fost prelevate din fântânile situate în gospodăriile locuitorilor comunei Valea Călugărească sau din fântânile stradale în conformitate cu procedurile de prelevarea a apelor subterane. Pentru prelevarea unei probe reprezentative de apă, apa dintr-o fântână a fost eliminată de trei ori cu ajutorul unei găleți și evacuată în zone special amenajate. În cazul pompelor s-a evacuat apa subterană continuu, timp de aproximativ 10 minute. Probele au fost colectate în recipiente de plastic și depozitate la 4°C urmând a fi analizate în laborator.

5.3.1. Materiale și metode utilizate

Metodele analitice folosite la determinarea indicatorilor mai sus menționați au fost în conformitate cu standardele internaționale, laboratorul aplicând toate cerințele impuse de standardul EN ISO/IEC 17025.

5.3.2. Compoziția chimică a apelor subterane din Valea Călugărească

Pentru determinarea compoziției chimice a apelor subterane au fost determinați cei mai semnificativi indicatori ai calității apei potabile. Valorile parametrilor determinați în cele 30 de probe de ape analizate au variat între valori maxime și minime fiind calculate mediile acestor valori.

În urma interpretării rezultatelor obținute la analiza compoziției chimice a probelor de apă subterană au fost făcute următoarele observații:

- pH-ul probelor de apă subterană a prezentat o valoare medie de 7,5 la temperatura de 20,5°C, apa fiind ușor alcalină datorită influențelor condițiilor climatice și caracterului acviferului;
- valorile conductivității au fost situate în intervalul 758 ÷ 1308 μS/cm,
- concentrația TDS-ului a avut o valoare medie de 732 mg/L. Conductivitatea și TDS sunt factori esențiali în evaluarea viabilității pe termen lung a unei surse de apă.

S-au înregistrat valori depășite la următorii parametri:

- sulfatați, a căror valoare maximă de 321 mg/L a fost determinată în proba din Punctul 4 iar valori crescute apropiate de limitele maxime admise au fost găsite în probele prelevate din Punctele 5 - 19),

- cloruri, a căror valoare maximă de 254 mg/L a fost găsită în proba din Punctul 4 și valori crescute apropiate de limitele maxime admise, în probele din Punctele 5 - 10)

- nitrați, ai căror valori crescute ale concentrației au fost determinate în probele din Punctele 20 – 23 situate în intervalul 208 ÷ 220 mg/L și în probele din Punctul 24 (166 mg/L), respectiv Punctul 25 (121mg/L).

În ceea ce privește determinarea elementelor As, Fe, Cu, Zn și Al, acestea s-au situat sub limita de cuantificare a metodei, ele aflându-se sub formă de ultra urme în probele de apă subterană analizate, astfel făcând calitatea apei corespunzătoare consumului uman conform legislației naționale. Concentrațiile de Cd, Cr, Ni, Pb, Hg, Mn, Se și Sb au fost situate de asemenea sub limita de cuantificare a metodelor aplicate (ICP-EOS). Eroarea CBE a avut valori cuprinse între -3,89 ÷ 3,47 confirmând acuratețea rezultatelor privind echilibrului ionic în probele de apă subterane.

5.4. IDENTIFICAREA SURSELOR DE POLUARE ANTROPICĂ A APELOR SUBTERANE în REGIUNEA VALEA CĂLUGĂREASCĂ FOLOSIND ANALIZA MULTIVARIATĂ

Identificarea surselor de poluare antropică a apelor subterane din regiunea Valea Călugărească se poate realiza printr-o abordare statistică multivariată utilizând analiza factorilor (AF). Aceasta este o metoda utilizată pe scară largă pentru a descrie relația dintre calitatea apei subterane, implicit poluarea și utilizarea terenului. Metoda se aplică combinând concentrațiile măsurate pentru parametrii de calitate a apei subterane cu valori depășite conform Standardului național pentru apă potabilă referitoare la conținutul de sulfatați, nitrați și cloruri și alți parametrii a căror prezență influențează compoziția apei (bicarbonați, fluoruri, conductivitate). Înainte de a efectua analiza factorială trebuie să se realizeze testul KMO și Bartlett de sfericitate pentru a stabili dacă datele sunt potrivite pentru analiza factorilor, după cum a fost prezentat în Capitolul 2 al acestei lucrări. Soft-ul de calcul XLSTAT 2014 a fost utilizat pentru a efectua AF. O valoare KMO de 0,643 și o valoare p a probabilității mai mică decât 0,001 calculată a indicat faptul că datele au fost potrivite pentru analiza factorilor. Tabelul 5.2 prezintă valorile componentelor din matricea factorilor de rotație Varimax pentru un model cu doi factori D1 și D2.

Tabelul 5.2. Valorile componentelor din matricea factorilor de rotație Varimax pentru un model cu doi factori D1 și D2.

Variabile	D1	D2
Conductivitate	0.430	0.915
NO ₃ ⁻	0.677	0.058
SO ₄ ²⁻	0.913	-0.133
HCO ₃ ⁻	-0.220	0.594
Cl ⁻	0.690	0.557
F ⁻	0.399	0.066

Factorul D1 explică 31,62 % din varianța totală și arată o valoare semnificativ pozitivă de 0,913 pentru sulfati, valori moderat pozitive de 0,690 pentru cloruri și de 0,677 pentru nitrați. Valorile corelațiilor acestui factor stabilește relația între aceste variabile a căror prezență în compoziția apelor subterane indică o sursă de poluare antropogenă asociată cu prezența cenușilor de pirită și alți poluatori proveniți din agricultură.

Factorul D2 explică 25,28% din variația totală, cu o valoare a componentelor moderat pozitivă pentru bicarbonați de 0,594. Valoarea factorului corespunzător conductivității a fost de 0,915 putând indica prezența și alte surse de compuși proveniți din surse naturale.

Analiza spațială a fost utilizată în scopul vizualizării geografice a distribuției a compușilor chimici sulfati, nitrați și cloruri stabiliți în urma analizei AF ca surse de poluare antropică a probelor de apă subterană din Valea Călugărească. Figura 5.3a prezintă distribuția valorilor concentrațiilor de sulfati.

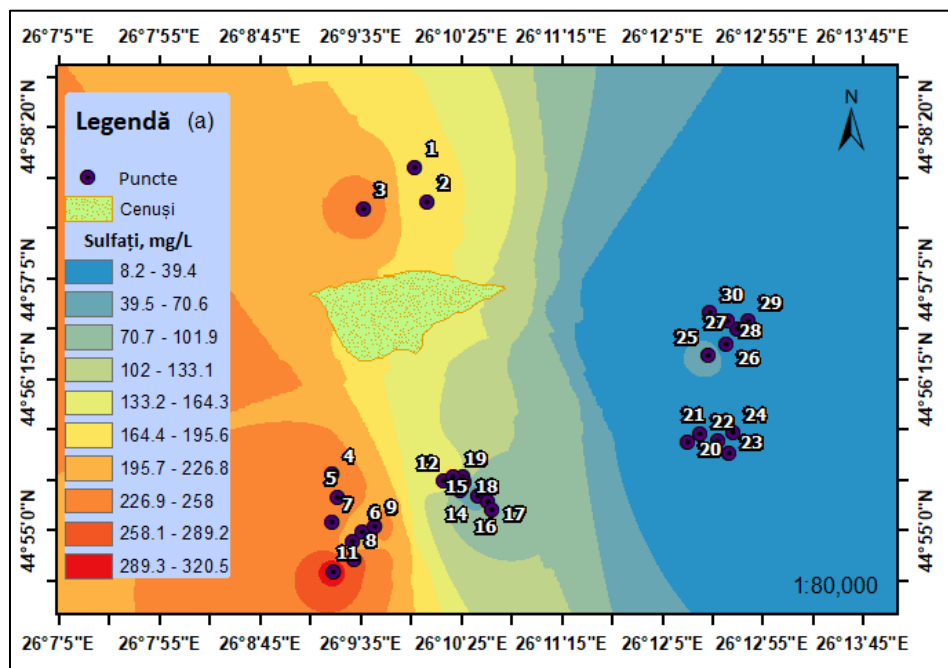


Fig. 5.3a. Distribuția valorilor concentrațiilor de sulfati în probe de apă subterană din Valea Călugărească

Vizualizarea geografică a surselor de poluarea antropică cu impact asupra calitatii apelor subterane din Valea Călugărească a indicat o creștere a valorilor concentrațiilor de sulfati și cloruri în acviferul afectat de prezența cenușilor de pirită pe direcția de curgere a apelor dar și pe direcția vânturilor. Poluarea cu nitrați este punctuală datorită utilizării excesive a îngrășămintelor pe solurile din regiunea studiată.

5.5. IDENTIFICAREA SURSELOR NATURALE DE POLUANȚI ÎN APELE SUBTERANE DIN REGIUNEA VALEA CĂLUGĂREASCĂ FOLOSIND ANALIZA HIDROCHIMICĂ ȘI GEOCHIMICĂ

În scopul identificării surselor de compuși minerali care pot fi considerați surse de poluare naturală a apelor subterane și pentru cunoașterea proceselor chimice ale acviferului din zona studiată a fost aplicată analiza hidrogeochimică și geochimică. Cunoșcând dominanta componentelor hidrochimice al apelor subterane se poate identifica originea apei, inclusiv o eventuala sursă naturală de poluare.

Diagrama triliniară a lui Piper, prezentată în Figura 5.4, a fost utilizată pentru a identifica componentele hidrochimice stabilite de valorile concentrațiilor de ioni majori obținute în probele de apă subterană din Valea Călugărească.

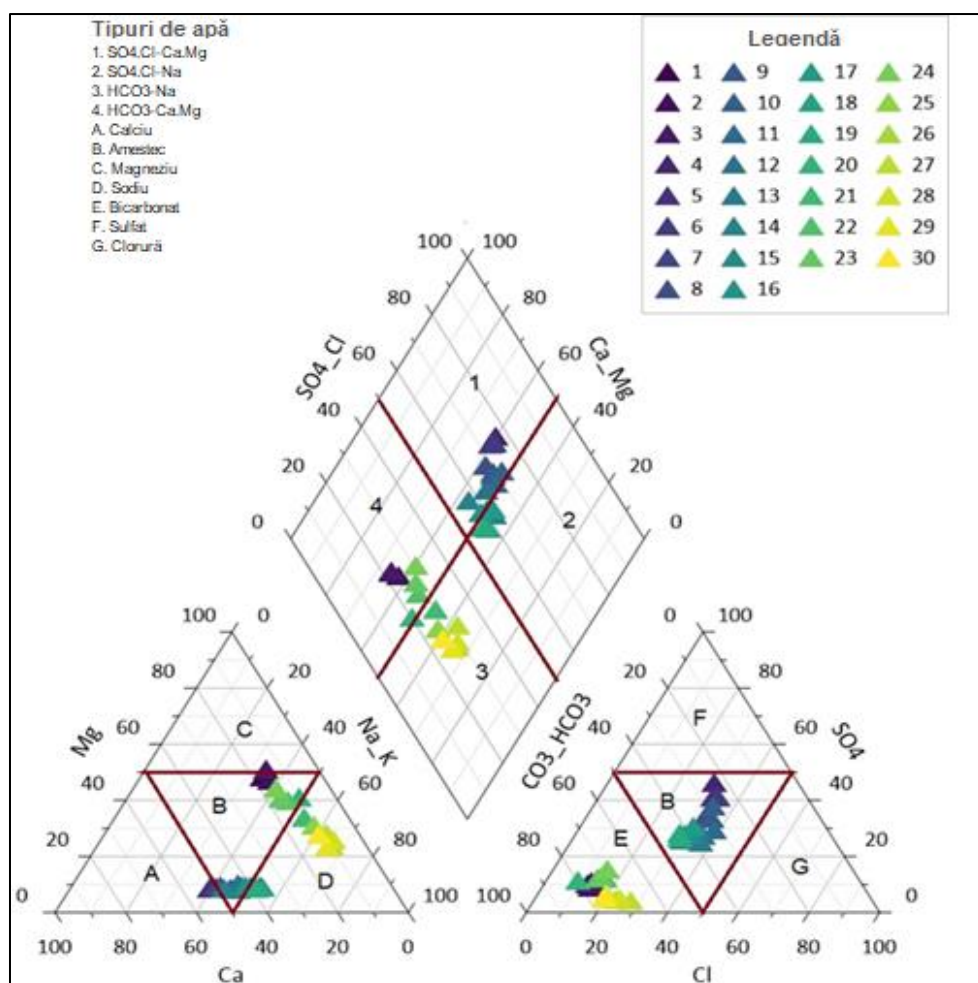


Fig. 5.4. Identificarea componentelor hidrochimice stabilite de valorile concentrațiilor de ioni majori în probele de apă subterană din Valea Călugărească utilizând diagrama Piper.

Interpretarea diagramei Piper a arătat că 47% din probele de apă subterană analizate s-au încadrat în tipul apelor cu o compoziție mixtă, 20% au prezentat tipul de apă cu o compoziție dominantă HCO₃⁻ - Ca²⁺.Mg²⁺, 23% din probele de apă analizate au fost de tip HCO₃⁻ - Na⁺, compușii de tipul SO₄²⁻.Cl - Na⁺ fiind prezenți în doar 10% din apele analizate. Dintre probele de apă analizate, 43% au prezentat în compoziția lor ca ion majoritar Na⁺.

Bicarbonații au avut o prezență majoră în 47% din probele de apă iar 53% dintre probele de apă subterană au prezentat un tipul mixt. Analiza diagramei Piper a indicat existența unor concentrații crescute de bicarbonați. Dominanța acestor ioni poate fi explicată în apele subterane în urma proceselor naturale de evaporare și precipitare prezente în natura aluvială alcalino – pământoasă a solurilor din regiunea studiată.

Diagramele Gibbs au fost generate utilizând valori ale concentrațiilor ionice din compoziția apelor subterane analizate pentru a identifica procesele naturale existente care pot determina modificări ale compoziției acviferului. Interpretarea diagramei Gibbs a indicat influența proceselor de evaporare asupra compoziției ionice a apelor subterane din regiunea Valea Călugărească ce determină creșterea salinității prin concentrarea constituenților chimici solubili. Fenomenul de evaporare a apei subterane prin porii solului are ca efect pierderea unei anumite cantități din aceasta apă, afectând în acest fel compoziția chimică a apelor subterane.

Pentru identificarea surselor naturale potențial poluante ale sistemului sol-apa subterana care pot determina modificarea calității apelor subterane din regiunea analizată, au fost întocmite grafice ale relațiilor între ionii prezenți în compoziția apelor. Procesele naturale generate de reacțiile existente în sistemul sol – apa subterana care pot fi considerate sursă cu potențial de poluare sunt prezentate în Figura 5.6.

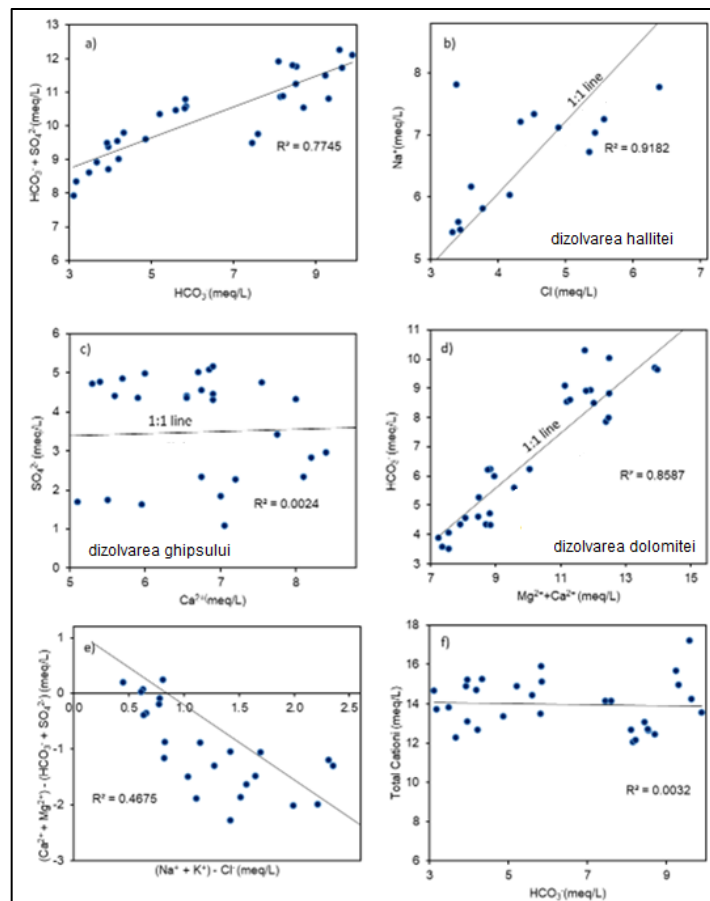


Fig. 5.6. Procesele naturale generate de reacțiile existente în sistemul sol – ape subterane indicate de relațiile între compoziții ionice: a) $(\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}) - \text{HCO}_3^-$; b) $\text{Cl}^- - \text{Na}^+$; c) $\text{Ca}^{2+} - \text{SO}_4^{2-}$; d) $(\text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+}) - \text{HCO}_3^-$; e) $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) - (\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$ versus $(\text{Na}^+ + \text{K}^+) - \text{Cl}^-$, f) Cationi totali - HCO_3^-

Din interpretarea graficelor relațiilor ionice între concentrațiile ionilor majori din compoziția apelor subterane analizate au rezultat următoarele considerații:

- relația ionică $(\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})/\text{HCO}_3^-$ prezentată în Figura 5.6a a avut un coeficient de corelație puternic, cu un $R^2 = 0,7745$, indicând prezența unei surse importante de ioni bicarbonat în acvifer;

- graficul relației ionice Na^+/Cl^- prezentat în figura 5.6.b a arătat o corelație puternică cu un $R^2 = 0,9182$. Corelația puternică dintre ionii Na^+ și Cl^- poate oferi indicații privind procesul de dizolvare a halitei (NaCl);

- relația ionică $\text{SO}_4^{2-}/\text{Ca}$ (Figura 5.6c), a fost caracterizată de o valoare a lui R^2 apropiată de zero. Pirită, FeS_2 și ghipsul, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, sunt cele două surse principale de sulfat în apa subterană din regiunea afectată de prezența cenușilor de pirită. Relația dintre ionii de SO_4^{2-} și de Ca^{2+} a indicat faptul că principala sursă de ioni SO_4^{2-} din apele subterane a fost reprezentată de levigarea acestui compus chimic din probele de cenuși miniere;

- relația ionică $\text{HCO}_3^-/(\text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+})$ din Figura 5.6d a prezentat o corelație puternică $R^2 = 0,8587$, indicând ca sursă ale concentrațiilor ionilor de Mg^{2+} existența unui proces de dizolvare a dolomitei;

- diagrama reprezentând relația ionică $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) + (\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})/(\text{Na}^+ + \text{K}^+) - \text{Cl}^-$, a fost prezentată în figura 5.6.e). Astfel, $(\text{Na}^+ + \text{K}^+) - \text{Cl}^-$ a reprezentat concentrația de Na^+ și K^+ înlocuită de clorura de sodiu dizolvată, în timp ce $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) - (\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$ a însemnat cantitatea de Ca^{2+} și Mg^{2+} acumulată în urma dizolvării dolomitei sau ghipsului. Procesul de schimb ionic este un proces important care determină chimia apelor subterane și constituie o sursă moderată de ioni în apele subterane;

- Graficul relației ionice dintre cationii totali și anionii bicarbonat (Figura 5.6.f) a arătat o valoare R^2 apropiată de zero, sugerând că procesele geochemice care influențează chimia apei subterane au fost dizolvarea dolomitei și precipitarea halitei. Procesele de schimb cationic influențează evoluția hidrogeochimică a apelor subterane.

5.6. ANALIZA GEOCHIMICĂ A APELOR SUBTERANE DIN ZONĂ UTILIZÂND INDICELE DE SATURAȚIE DIN VALEA CĂLUGĂREASCĂ

Studiul indicilor SI a indicat prezența unor procese de suprasaturare cu anioni carbonat și sulfat, determinată în principal prin dizolvarea rocilor aragonit, calcit, dolomita și ghips. Valorile negative ale indicelui SI pentru halite, cuprins între -5,26 și -3,4, au indicat faptul că acumularea de sare poate proveni din procesele de dizolvare a NaCl , proces confirmat și din graficele relațiilor ionice. Dizolvarea ghipsului are un rol considerabil în starea de saturație pentru calcit și dolomit unde starea de saturație indică direcția procesului de precipitare a mineralelor de calcit și dolomit precum și dizolvarea ghipsului.

5.7. EVALUAREA CALITĂȚII APELOR SUBTERANE DIN VALEA CĂLUGĂREASCĂ PENTRU IRIGAȚII ȘI CONSUM

Evaluarea calității apelor subterane din Valea Călugărească pentru consumul uman a fost realizată utilizând valorile concentrațiilor TDS. Indicatorii de calitate ai apelor subterane procentul %Na, SAR și RSC au fost folosiți în scopul evaluării apelor analizate pentru irigații, formulele de calcul fiind prezentate în Capitolul 2. Valorile indicatorilor de calitate ai apelor subterane din Valea Călugărească sunt prezentate în Tabelul 5.4.

Tabel 5.4. Valorile indicatorilor de calitate TDS, %Na, SAR și RSC ai apelor subterane din Valea Călugărească

Indicatori de calitate ai apelor subterane	Clasificare	Domeniul indicatorilor	%, din 30 probe apa subterana analizate	Punct de prelevare
TDS, mg/L (apa pentru consum)	Bună	300 - 600	3	14
	Acceptabilă	600 - 900	87	1-13,15-19, 23-30
	Slabă	900 - 1200	10	20,21,22
%Na (apa pentru irigații)	Excelentă	0 – 20	100	1-30
	Bună	20 – 40	-	-
	Permisibilă	40 - 60	-	-
	Acceptabilă	60 - 80	-	-
SAR, meq/L (apa pentru irigații)	Excelentă	0 – 10	100	1-30
RSC, meq/L (apa pentru irigații)	Bună	< 1.25	3	26
	Medie	1.25 – 2.5	97	1-25, 27-30

Interpretarea rezultatelor acestui studiu a indicat faptul că din totalul celor 30 probe de apa subterana analizate între 97% - 100% au fost potrivite utilizării în agricultură pentru irigații, Evaluarea calității apelor subterane pentru consumul uman a indicat că doar 3% din totalul probelor de apă analizate prezintă o calitate buna a probelor de apă subterană iar 87% din totalul probelor de apa prezintă o calitate acceptabila putând fi recomandate consumului. Probele prelevate din punctele 20, 21 și 22 au avut o calitate slabă nefiind recomandate consumului uman.

5.8. CONCLUZII PARTIALE

În acest capitol al tezei de doctorat s-a realizat o evaluare a calității apelor subterane din Valea Călugărească. Acest studiu a inclus caracterizarea compoziției acviferului precum și identificarea surselor de poluare antropică și naturala cu impact asupra calității apelor subterane din această regiune. A fost evaluată mineralogia acestor ape subterane și clasificarea lor în scopul utilizării pentru consum uman sau irigații.

Rezultatele obținute au indicat existența unei poluări antropice asupra apelor subterane determinată de prezența haldelor de cenuși de pirită în regiunea Valea Călugărească. În probele de apa subterană analizate din arealul acestor halde abandonate au fost găsite valori crescute ale concentrațiilor de sulfați și cloruri. În apele subterane din zonele agricole tratate cu un exces de îngrășăminte concentrațiile de nitrați au avut valori ce depășesc limitele admise. Sursele naturale cu potențial de poluare a apelor subterane au inclus procese de evaporare în sistemul sol-apă subterană, mineralogia acestora fiind determinată de dizolvarea ghipsului și de precipitarea a mineralelor de calcit și dolomit.

CAPITOLUL 6

MODELE DE PREDICȚIE A CONCENTRAȚIILOR DE ARSEN ȘI CADMIU ÎN PLANTE DETERMINATE DE MOBILITATEA METALELOR ÎN SISTEMUL SOL - SOLUȚIE

Mobilitatea unui poluant în sol corespunde capacității acestuia de a se dizolva în apa porilor din sol și de a fi transportat prin procese de advecție și difuzie prin mediul solului. Metalele pot fi transportate în sol sub diferite specii chimice, inclusiv ca ioni de metal liber (ioni hidratați), sub forma de complecși anorganici și organici care pot fi absorbiți. Concentrațiile de metal sunt în general exprimate în literatura științifică și în Legislația națională ca valori totale. Prin urmare, este nevoie de a dezvolta metode statistice simple pentru a prezice concentrațiile de metal „biodisponibil” pentru plante.

În acest scop, am efectuat un studiu detaliat privind mobilitatea arsenului și cadmiului în sistemul sol – soluție de extracție utilizând coeficienți de distribuție K_d ai acestor metale, luând în considerare și proprietățile solului. Capacitatea de extracție a acestor elemente a fost stabilită în probe de sol contaminate folosind metoda lotului de laborator. Au fost elaborate modele de predicție a concentrațiilor de As și Cd acumulate în planta *Sinapis alba* (Muștarul alb) care au inclus valori ale caracteristicilor solului și valori reprezentative ale fracțiilor mobile de metal [6.1].

6.1. MATERIALE ȘI METODE UTILIZATE

6.1.1. Pregătirea probelor de sol și a soluțiilor de extracție

Pentru a înțelege mobilitatea și biodisponibilitatea metalelor, s-a efectuat un studiu experimental privind extractibilitatea unor soluții în probe de sol contaminate cu As și Cd prin metoda loturilor de laborator.

O cantitate mai mare (aproximativ 2 kg) de sol vegetal necontaminate din 2 zone diferite au fost colectate la o adâncime de 0-30 cm, uscate la temperatura camerei și trecute printr-o sită de 2 mm. Pentru a furniza plantelor nutrienții necesari pentru o creștere rapidă, solul a fost amestecat într-un raport cantitativ de 1: 3, cu un amendament de tip pământ universal furnizat de producătorul Servicii Bănățene SRL. Compoziția acestuia a inclus amestec de turba din mlaștini descompuse mediu până la intens, fibre lemnoase, compost verde, humus din scoarță de copac, fertilizator NPK și mranită. Pământul universal a fost amestecat cu sol1 (identificat ca solul martor S6 din Tabelul 4.2) prelevat din zona stabilită ca fiind necontaminată a zonei Valea Călugărească și cu sol agricol din zona Giulești, sol2 care a fost recoltat de la adâncimea 0-50 cm dintr-o zonă de grădină cu vegetație de tip iarbă.

Parametrii fizico-chimici caracteristici ai solului au fost analizați înainte de contaminarea cu As și Cd. Metoda de contaminare a probelor de sol a constat în pulverizarea cu soluții de concentrații diferite și combinate de metal într-un strat subțire repetitiv, calculat la cantitatea de sol necesară. Contaminarea solurilor a fost efectuată cu șase concentrații diferite de metale rezultând șase soluri:

- sol contaminat cu o concentrație de Cd - 2 mg/kg, S1;
- sol contaminat cu o concentrație de Cd - 5 mg/kg, S2;

- sol contaminat cu o concentrație de As - 10 mg/kg, S3;
- sol contaminat cu o concentrație de As - 25 mg/kg, S4;
- sol contaminat cu o concentrație de As - 15 mg/kg și cu o concentrație de Cd - 3 mg/kg, S5;
- sol contaminat cu o concentrație de As - 15 mg/kg și cu o concentrație de Cd - 3 mg/kg, S5 și o concentrație de Ni – 10 mg/kg, S6.

Concentrația de Ni a fost adăugată în pentru a simula un proces de contaminare combinat și influența unei alte prezențe de element poluant asupra mobilității As și Cd. Mobilitatea nichelului în sol nu a fost analizat în prezentul studiu.

Pentru realizarea amestecurilor îmbogățite cu metale s-a calculat cantitatea de metal necesară pentru adaos pe baza valorilor concentrațiilor inițiale de metal din sol, masa solului și valoarea concentrației de metal finală. Soluțiile de metale / mix de metale s-au pulverizat pe stratul subțire de sol. În același fel s-au adăugat alte straturi pulverizate cu soluții de contaminanți până la epuizarea solului și soluției. După o perioadă de stabilizare, timp de 10 zile, au fost determinate concentrațiile de As și Cd. Capacitatea de schimb cationic (CEC) a fost estimată empiric pe baza conținutului de cationi din soluțiile de extracție iar coeficientul de distribuție K_d a fost calculat pe baza raportului între cantitatea de ion metalic adsorbit pe masa solului și cantitatea de ion metalic rămas în soluție la echilibru. Coeficientul de bioacumulare (BAC) a fost calculat pe baza raportului dintre concentrația de As și Cd din părțile plantei (rădăcini, tulpini, frunze, flori și frunze) și concentrațiile totale ale acestor elemente în solurile contaminate. Formulele de calcul pentru CEC, K_d și BAC pot fi regăsite în Capitolul 2.

Patru probe prelevate din fiecare sol au fost utilizate în evaluarea capacității de extracție a patru soluții (DI – apa deionizată, CaCl_2 , DTPA și EDTA). Alte patru probe au fost utilizate pentru germinarea semințelor de *Sinapis alba*.

6.2. CARACTERIZAREA SOLURILOR ÎNAINTE DE CONTAMINARE ȘI DUPĂ CONTAMINARE

Pentru determinarea compoziției chimice a solurilor cu amendament au fost determinați cei mai semnificativi indicatori. Valorile parametrilor determinați în cele două de probe de sol Sol1 și Sol2 analizate înainte de contaminare au variat între valori maxime și minime fiind calculate mediile acestor valori.

Solurile Sol1 și Sol2 au prezentat caracteristici asemănătoare, cu excepția valorilor SOC și a conductivității. SOC-ul a avut în Sol1 valori medii de 0,92% iar în Sol2 o valoare medie de 6,93%. Conductivitatea a prezentat o valoare medie de 80,7 $\mu\text{S}/\text{cm}$ măsurată la 25°C în solul Sol1 și 115 $\mu\text{S}/\text{cm}$ în Sol2. Valorile pH-ului au înregistrat valori medii de 7.12 în Sol1 și 6,93 în Sol2. Concentrațiile de As și Cd prezentat valori medii de 0,35 mgAs/kg în Sol1 și 0,56 mgAs/kg în Sol2, respectiv 0,02mgCd/kg pentru Sol1 și 0,07 mg Cd/kg în Sol2.

Valorile concentrațiilor de As și Cd determinate de analiza probelor S1-S6, contaminate corespunzător procedurii prezentate anterior după etapa de contaminare artificială a solurilor Sol1 și Sol2 reflectă executarea corectă a procedurii de îmbogățire a unui sol necontaminat cu diferite concentrații ale acestor două elemente.

Tabelul 6.2. Valorile concentrațiilor de As și Cd în solurile contaminate S1-S6

Probe de sol	As Valoarea medie (n=12) ± SD	Cd Valoarea medie (n=12) ± SD
S1 (Sol1 cu Cd 2 mg/kg)	0.28 ± 0.02	2.32 ± 0.13
S2 (Sol1 cu Cd 5 mg/kg)	0.51 ± 0.04	4.47 ± 0.52
S3 (Sol1 cu As 10 mg/kg)	10.6 ± 1.21	0.12 ± 0.06
S4 (Sol1 cu As 25 mg/kg)	26.1 ± 1.85	0.09 ± 0.04
S5 (Sol1 cu As 15 mg/kg and Cd 2 mg/kg)	15.1 ± 1.65	2.12 ± 0.07
S6 (Sol2 cu As 15 mg/kg, Cd 3 mg/kg, Ni 10 mg/kg)	16.9 ± 1.37	2.97 ± 0.32

6.3. STABILIREA CAPACITĂȚII DE EXTRAȚIE A SOLUȚIILOR UTILIZATE PENTRU DETERMINAREA FRAȚIILOR MOBILE DE AS ȘI Cd DIN SOLURI CONTAMINATE ARTIFICIAL

În scopul determinării fracțiilor mobile de As și Cd din soluri contaminate, a fost stabilită capacitatea de extracție a patru soluții. Soluțiile de extracție ale As și Cd din probele de sol contaminate S1-S6 (Tabel 6.2) au fost următoarele:

- Soluția M-DI (apă distilată) - raport 1:10 sol: soluție de extracție (M);
- Soluția M1-CaCl₂ - 0,002 mol/L acid dietilentriaminăpentacetic DTPA, 0,01 mol/L clorură de calciu; raport sol: soluție de extracție = 1:5 (M1);
- Soluția M2-DTPA - 0,01 mol/L de clorură de calciu, 0,1 mol/L de trietanolamină, 0,005 mol/L DTPA, în raport sol: soluție de extracție = 1:10 (M2);
- Soluția M3-EDTA - 1 mol/L acid acetic, 0,01 mol/L sare disodică a acidului etilendiamină tetracetic; raport sol: soluție de extracție = 1:10 (M3). Din aceste soluții s-au determinat fracțiile mobile de As și Cd. În tabelul 6.3 sunt prezentate valori ale fracțiilor mobile de Cd și As în soluțiile de extracție M, M1, M2 și M3 pentru cele cinci soluri contaminate S1 – S5.

Tabelul 6.3. Valori ale fracțiilor mobile de Cd și As în soluțiile de extracție M, M1, M2 și M3 pentru solurile contaminate S1 - S6

Fracții mobile	S1	S2	S3	S4	S5	S6
CdM	0.07 ± 0.003	0.16 ± 0.005	-	-	0.05 ± 0.002	0.79 ± 0.06
CdM1	0.38 ± 0.01	0.64 ± 0.02	-	-	0.25 ± 0.02	0.30 ± 0.03
CdM2	0.21 ± 0.01	0.45 ± 0.02	-	-	0.19 ± 0.01	0.28 ± 0.02
CdM3	2.23 ± 0.07	3.88 ± 0.12	-	-	0.14 ± 0.12	0.79 ± 0.06
AsM	-	-	0.15 ± 0.02	0.42 ± 0.04	0.20 ± 0.01	0.50 ± 0.05
AsM1	-	-	1.20 ± 0.24	1.24 ± 0.01	0.99 ± 0.04	0.18 ± 0.02
AsM2	-	-	0.36 ± 0.03	0.47 ± 0.02	0.33 ± 0.02	0.20 ± 0.02
AsM3	-	-	2.43 ± 0.14	3.56 ± 0.13	0.23 ± 0.02	0.50 ± 0.05

Valorile cele mai mari ale fracțiilor mobile au fost obținute pentru Cd în soluția M3 pentru solurile contaminate cu o concentrație de Cd 2 mg/kg (S1) și Cd 5 mg/kg (S2) iar în

soluția M1 au fost regăsite cele mai mari valori ale fracțiilor mobile pentru solurile S5 și S6. Pentru As, fracțiile mobile au prezentat valorile cele mai mari în soluția M3 pentru solul contaminat cu o concentrație de As 10 mg/kg (S3) și As 25 mg/kg (S4), soluția M1 având fracții mobile cu cele mai mari valori în solurile S5 și S6.

Fracțiile mobile de metal au fost evaluate și de coeficientul de distribuție (Kd), care arată capacitatea solului de a reține metalul în faza solidă sau de a-l elibera în soluția de extracție. În tabelul 6.4 sunt prezentate valori ale coeficienților de distribuție KdCd și KdAs în soluțiile de extracție M, M1, M2 și M3 pentru cele cinci soluri contaminate S1-S56.

Tabelul 6.4. Valori ale coeficienților de distribuție KdCd și KdAs în soluțiile de extracție M, M1, M2 și M3 pentru solurile contaminate S1 – S6

Valori ale Kd	S1	S2	S3	S4	S5	S6
KdCd-M	32.2 ± 3.28	28.7 ± 1.20	-	-	42.8 ± 1.66	29.5 ± 1.61
KdCd-M1	6.67 ± 0.49	7.06 ± 0.34	-	-	8.65 ± 0.59	3.77 ± 0.24
KdCd-M2	11.3 ± 1.15	10.1 ± 0.42	-	-	11.0 ± 0.47	10.0 ± 0.52
KdCd-M3	1.04 ± 0.07	1.16 ± 0.07	-	-	15.0 ± 0.58	10.3 ± 0.56
KdAs-M	-	-	68.9 ± 5.22	62.0 ± 4.70	77.6 ± 4.73	101 ± 5.92
KdAs-M1	-	-	12.8 ± 2.01	21.1 ± 0.81	15.5 ± 0.54	21.3 ± 0.67
KdAs-M2	-	-	41.3 ± 3.13	55.4 ± 1.70	46.5 ± 2.84	60.7 ± 3.55
KdAs-M3	-	-	6.15 ± 0.41	7.32 ± 0.39	65.6 ± 5.09	52.4 ± 1.26

Pentru a determina concentrațiile de As și Cd extrase din solurile contaminate cu diferite concentrații de As, Cd și Ni, au fost utilizate patru tipuri de soluții extractive (M1, M2 și M3) și apa deionizată (M-DI). Coeficientul de distribuție al arsenului KdAs, calculat pentru solurile contaminate cu diferite concentrații de As a prezentat valorile cele mai crescute în apa distilată de 68,9 L/kg (S3), de 62,0 L/kg(S4), de 77,6 L/kg(S5) și de 101 L/kg(S6). KdCd calculat pentru solurile contaminate cu diferite concentrații de Cd a avut valorile cele mai mari în apa distilată de 32,2 L/kg (S1), de 28,7 L/kg(S2), de 42,8 L/kg(S5) și de 29,5 L/kg(S6)

Interpretarea rezultatelor obținute au indicat următoarea ordine descrescătoare a capacității de extracție a As și Cd în soluțiilor de extracție analizate din soluri contaminate artificial:

Pentru extracția arsenului ordinea a fost:

- solul S3: M3-EDTA > M1-CaCl₂ > M2-DTPA > M-DI;
- solul S4: M3-EDTA > M1-CaCl₂ > M2-DTPA > M-DI;
- solul S5: M1-CaCl₂ > M2-DTPA > M3-EDTA > M-DI.
- solul S6: M1-CaCl₂ > M2-DTPA > M3-EDTA > M-DI.

Pentru extracția cadmiului ordinea a fost:

- solul S1: M3-EDTA > M1-CaCl₂ > M2-DTPA > M-DI;
- solul S2: M3-EDTA > M1-CaCl₂ > M2-DTPA > M-DI;
- solul S5: M1-CaCl₂ > M2-DTPA > M3-EDTA > M-DI.
- solul S6: M1-CaCl₂ > M2-DTPA > M3-EDTA > M-DI.

Rezultatele experimentale au stabilit că soluția M1-CaCl₂ are cea mai mare capacitate de extracție a Cd și As din soluri contaminate singular cu aceste elemente (S1, S2, S3 și S4). Soluția M3-EDTA a prezentat cea mai mare capacitate de extracție a Cd și As din soluri

contaminate combinat (S5 și S6). Metoda de extragere a As și Cd în apă deionizată DI nu a fost adecvată pentru determinarea cantităților de metale extractibile din solurile cu niveluri ridicate de contaminare. Rezultatele obținute în analiza concentrațiilor de As și Cd din soluțiile care utilizează apa ca extractant din soluri contaminate au fost eliminate din acest studiu, datorită capacității foarte scăzute de extracție al apei indicate de valorile Kd.

6.4. EVALUAREA INFLUENȚEI FACTORILOR ASUPRA MOBILITĂȚII As ȘI Cd DIN SOLURILE CONTAMINATE UTILIZÂND ANALIZA PCA ȘI RSM

Datorita relațiilor complexe privind distribuția metalelor în sol și soluțiile de extracție, mobilitatea arsenului și cadmiului poate fi influențată de diverși factori precum pH-ul, capacitatea de schimb cationic și carbonul organic al solului.

În cele trei soluții de extracție (M1, M2 și M3) au fost determinate valorile pH-ului. Soluția M1 (CaCl₂) a prezentat o valoare foarte mică a pH-ului de 2,6 datorită procedurii de extracție care necesită ajustarea pH-ului soluției la această valoare, valorile medii ale pH-ului soluției M2 fiind de 7,32 iar al soluției M3 de 7,1.

CEC a fost utilizat ca indicator al capacității de reținere a nutrienților din sol. Carbonul organic din sol SOC este o componentă dinamică naturală sau antropică, datorită descompunerii materiei organice din sol, impactul pe care îl are asupra acestuia fiind semnificativ pozitiv sau negativ. Tabelul 6.6. prezintă valorile capacității de schimb cationic estimate pentru soluțiile de extracție și valorile carbonului organic în probele de sol contaminat. Estimarea capacității de schimb cationic s-a realizat după descrierea făcută în Capitolul 2.

Tabelul 6.6. Valorile estimate ale capacității de schimb cationic (CEC) și ale carbonului organic al solului (SOC) în solurile studiate S1 – S6

Probe de sol	CEC_M1, meq/100g	CEC_M2, meq/100g	CEC_M3, meq/100g
S1	27.9 ± 1.52	21.7 ± 1.98	38.2 ± 2.36
S2	34.7 ± 2.09	22.0 ± 0.85	35.9 ± 3.52
S3	29.0 ± 2.56	22.4 ± 1.66	38.5 ± 2.38
S4	27.7 ± 1.62	22.4 ± 0.99	37.7 ± 1.26
S5	30.9 ± 2.21	31.7 ± 2.12	39.8 ± 2.29
S6	33.5 ± 1.62	28.1 ± 1.32	41.2 ± 3.06

Valori medii ale SOC pentru cele două soluri s1(Sol1) și s2(Sol2) au fost utilizate pentru evaluarea influenței acestui factor asupra mobilității As și Cd din soluri contaminate cu metale, acestea regăsindu-se în Tabelul 6.1 Datorită stabilității sale în timp, SOC poate fi un factor important care influențează procesele efective de sorbție/desorbție a metalelor toxice diferite din sol. Valorile medii ale CEC cuprinse între 27,7 și 34,7 meq/100g în soluția de extracție M1, între 21,7 și 31,7 meq/100g în soluția de extracție M2 și între 35,9 și 41,2 meq/100g în soluția de extracție M3 au indicat prezența mineralelor argiloase în solurile studiate .

Stabilirea potențialului de reținere a metalelor în stratul superficial al solului are o importanță deosebită în contextul evaluării concentrațiilor de metale din plante și are implicații în procesul de mobilitate a metalelor în profilul solului (adâncime).

Evaluarea influenței factorilor asupra mobilității As și Cd din solurile contaminate cu metale s-a efectuat cu ajutorul metodei statistice PCA și a metodei răspunsului suprafeței RSM, prezentate în Capitolul 2.

Pentru înțelegerea relației complexe dintre parametrii caracteristici ai solurilor analizate și distribuția concentrațiilor de As și Cd evaluată cu ajutorul K_d în cele 3 soluții de extracție, a fost utilizată metoda suprafeței răspunsului RSM și analiza componentelor principale PCA. RSM este o tehnică chemometrică care reflectă cât de mult contribuie fiecare variabilă (pH, SOC, CEC, concentrația totală de metal în sol, K_d) la evoluția procesului de mobilitate a As și Cd din soluri contaminate și ajută la interpretarea relației dintre aceste variabile. Metoda RSM a fost utilizată pentru a evalua modul în care variabilele pH, SOC, CEC și concentrația totală de metal în sol afectează valorile K_d . Suprafața răspunsului K_d As și K_d Cd precum și diagramele de contur ale au fost generate pe baza rezultatelor obținute în tabelele 6.3, 6.4, 6.5 și 6.6.

Având în vedere faptul că metoda RSM utilizează numai 3 variabile, iar experimentul a inclus 5 variabile, o analiză PCA a fost necesară pentru a determina două din componentele cu influența cea mai mare asupra distribuției concentrațiilor de As și Cd în soluțiile de extracție analizate, proces reprezentat de valorile K_d As și K_d Cd.

Valorile componentelor principale PC1 și PC2 generate de analiza PCA după rotația Varimax pentru soluția cu cea mai mare capacitate de extracție a As, M3 - EDTA din solul S3 sunt prezentate în Tabelul 6.7. Valorile cele mai mari (pozitive sau negative) ale coeficienților variabilelor incluse în analiză (pH, CEC, AsS3) au fost selectate pentru stabilirea factorului cu influența cea mai mare asupra mobilității acestui contaminant din sol, respectiv asupra valorilor K_d As. În soluția M3 mobilitatea As din solul S3 a fost influențată negativ de variația CEC (PC1_M1: -0,539) și a SOC (PC2_M3: -0,720).

Figura 6.1 prezintă diagrama 3D și diagrama de contur ale suprafeței răspunsului coeficientului de distribuție a K_d As în soluția de extracție M3 stabilită anterior cu cea mai mare capacitate de extracție a As din solul contaminat cu 10 mg/kg As (S3). Diagramele de contur sunt utile pentru explorarea relațiilor potențiale doar dintre trei variabile, afișând o relație tridimensională în două dimensiuni, valorile răspunsului fiind reprezentate prin linii de contur. De exemplu, în Figura 6.1, regiunile de culoare *roșie* mai întunecate identifică valorile K_d cele mai mari, iar regiunile de culoare *albastru închis* valorile K_d cele mai mici. Nivelurile de contur dezvăluie o zonă de culoare *roșie* cuprinsă între valorile CEC: $36,5 \div 41$ meq/100g și valori ale SOC: $1,1 \div 1,3\%$ în care K_d As prezintă valori crescute, reprezentând o scădere a mobilității As din solul S3. Graficul 3D al suprafeței răspunsului K_d As afișează în această zonă de culoare roșie un vârf maxim al valorii K_d AS de 6,7 L/kg care indică reținerea arsenului de către particulele solului și, implicit scăderea mobilității în soluția de extracție M3. De asemenea, zona de culoare *albastră* determinată de valori ale CEC mai mici 36,5 meq/100g și de valori ale SOC: $1,2 \div 1,3\%$ în care K_d As prezintă valori scăzute, reprezintă intervalul de valori al celor doi factori în care mobilitatea As din solul contaminat cu o concentrație ala acestui poluant de 10mg/kg (S3) este influențată pozitiv. Graficele de suprafață 3D pot oferi un concept mai clar al suprafeței de răspuns decât graficele de contur,

vârfurile maxime și minime reprezentând interacțiunile dintre variabilele ce influențează eficiența mobilității As în soluția M3 - EDTA determinate de complexitatea acestui proces.

Tabelul 6.7. Valorile PC1 și PC2 pentru soluția de extracție a As (M3 - EDTA) în solul S3

Sol	Soluția de extracție	Valorile PC1 și PC2 după rotația Varimax
S3	M3	PC1 = 0.572 pH_M3 - 0.309 SOC_s1 - 0.539 CEC_M3S3 - 0.102 AsS3 - 0.525 Kd_M3S3
		PC2 = 0.087 pH_M3 - 0.720 SOC_s1 + 0.069 CEC_M3S3 - 0.432 AsS3 + 0.531 Kd_M3S3

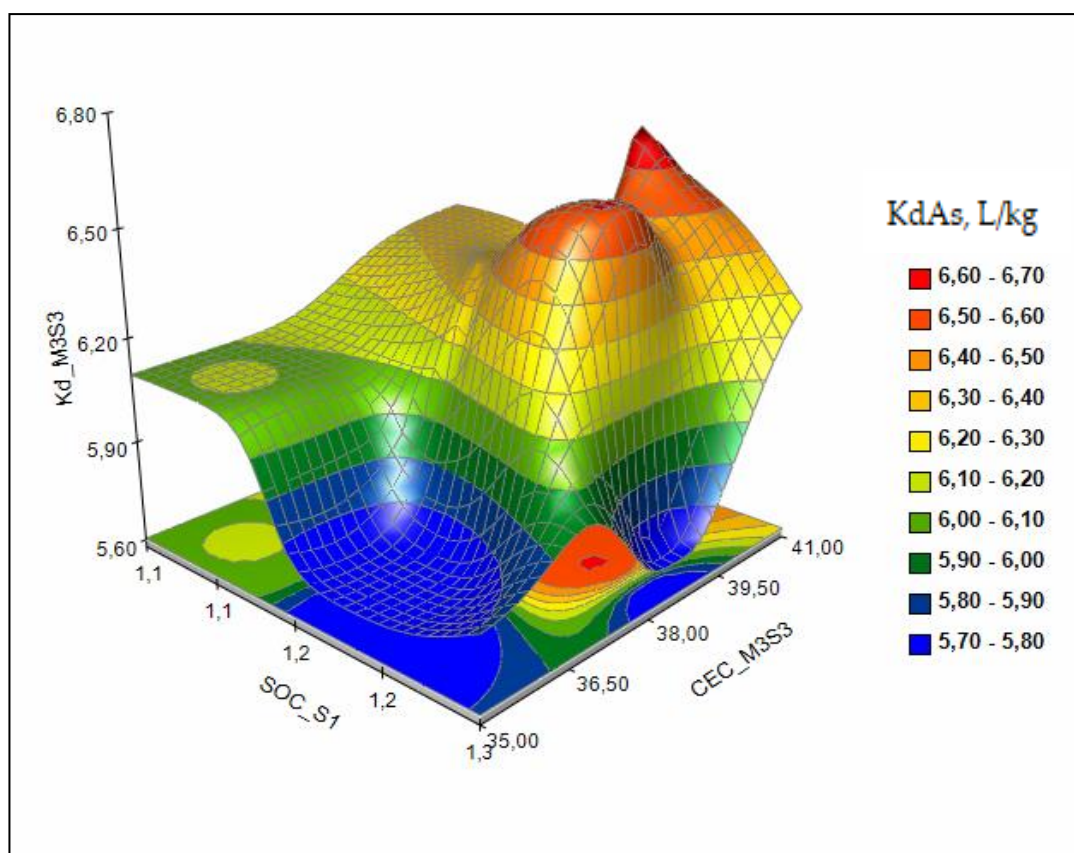


Fig. 6.1. Suprafața răspunsului KdAs și diagramele de contur generate de analiza RSM privind evoluția mobilității As în soluția de extracție M3 – EDTA din sol contaminat cu 10 mg/kg de As (S3).

În același mod se poate evalua influența factorilor pH, CEC și SOC asupra valorilor KdAs determinate în soluțiile cu cea mai mare capacitate de extracție a As din solurile contaminate cu diferite concentrații singulare sau mixt ale acestui element toxic.

Valorile componentelor principale generate de analiza PCA după rotația Varimax pentru soluția cu cea mai mare capacitate de extracție a As, M3 - EDTA din solul S4 sunt prezentate în Tabelul 6.8. În soluția M3 mobilitatea As din solul S4 a fost influențată negativ de variația concentrației totale de As din sol (PC1_M1: - 0.618) și a valorii CEC determinată în soluția de extracție M3 a As din solul S4, CEC_M3S4 (PC2_M3: - 0.733).

Creșterea nivelului de contaminare în solul S4 stabilizează ușor evoluția procesului de desorbție, dar la concentrații de As mai mari de 26,25 mg/kg în sol, metalul este reținut în fracția solidă.

Creșterea concentrației de As în sol scade eficiența procesului de desorbție a metalelor în soluția de extracție M1, mobilitatea As din solul contaminat S5. Procesul este favorizat de valoarea scăzută a pH-ului în soluțiile M1, pH_M1 (PC1_M1:+0,598) și de valoarea concentrației totală de As în sol, AsS5 (PC2_M1: - 0,662).

Prezența unei contaminări mixte cu As și Cd reduce mobilitatea arsenului în soluția M1, proces indicat de valorile crescute ale KdAs determinat în această soluție de extracție.

Prezența unei concentrații mixte de metale în solul S6 are o influență negativă asupra extracției As în soluția M1. SOC a fost factorul care a influențat negativ extracția As din solul S6, SOC_S6 (PC1_M1: -0,581), valorile scăzute ale pH-ului favorizând mobilitatea As în soluția M1, pH_M1(PC2_M1:+0,634).

Studiul extracției As din soluri contaminate cu concentrații diferite de As, Cd și Ni, a indicat influența factorilor pH CEC asupra mobilității acestui element toxic în soluțiile identificate ca fiind cei mai buni extractanți ai As, M3-EDTA din solurile S3 și S4 și Cd și respectiv M1- CaCl₂ din solurile S5 și S6.

În mod similar, s-a evaluat influența factorilor indicați anterior asupra mobilității Cd în soluțiile cu cea mai mare capacitate de extracție din soluri contaminate cu diferite concentrații de As, Cd și Ni.

Rezultatele obținute în cazul probelor de sol S1 contaminate cu Cd, arată că mobilitatea acestui element în soluția M3 din sol a fost influențată negativ de valoarea concentrației de metal în sol S1, CdS1 (PC1_M2: -0,513) și valoarea CEC în soluția M3, CEC_M3S1 (PC2_M3: -0,892).

Diagrama de contur arată o zonă de culoare *albastră* cuprinsă între valorile CEC_M3S4: 38÷ 42 meq/100g și valori ale CdS1: 2,1 ÷ 2,23 mg/kg în care în care KdCd prezintă valori scăzute, și care reprezintă intervalul de valori al celor doi factori în care mobilitatea Cd din solul S1 este influențată pozitiv în mod asemănător mobilității As din soluri contaminate cu concentrații singulare de metal.

Procesul de extracție a Cd din solul S2 în soluția M1 este influențat pozitiv de valoarea pH-ului soluției de extracție M3 a acestui metal din solul S2, CdS2 (PC1_M3: +0,577) și a valorii SOC din sol, SOC_s1 (PC2_M3: +0,766).

Creșterea concentrației de Cd la 5 mg/kg în solul S2 a avut ca efect stabilizarea în timp a procesului de mobilitate a metalului în soluția M3-EDTA din solul S2 la un o valoare a SOC de 1,2% și pH de 7,2, modificări ale acestora putând genera reținerea metalului de către particulele solului S2.

Rezultatele obținute în cazul probelor de sol S5 contaminate cu Cd, rezultatele arată că mobilitatea acestui element în soluția M1- CaCl₂ din sol a fost influențată negativ de valoarea concentrației de metal în sol S5, CdS5 (PC2_M1: -0,544) și valoarea pH-ului în soluția M1, pH_M1 (PC2_M1: -0,633).

Datele obținute din analiza PCA arată o influență puternică a pH-ului în soluția M1, pH_M1 (PC1_M1: -0,972) și a CEC determinată empiric în soluția de extracție a Cd din solul S6, CEC_M1S6 (PC2_M1: -0,958).

Mobilitatea Cd în soluția de extracție M1- CaCl₂ din solul S5 a indicat o încetinire a acestui proces datorită interacțiunilor complexe între factorii care au influențat extracția acestui element din sol contaminat cu o concentrație mixta de metale toxice.

Analiza RSM, completată cu PCA aplicată în scopul evaluării influenței pH-ului, SOC și CEC a celor două soluții de extracție M1-CaCl₂ și M3-EDTA a As și Cd din soluri contaminate cu concentrații singulare sau mixte de As, Cd și Ni, a indicat o scădere a mobilității a celor două metale proporțional creșterea concentrațiilor de contaminant în solurile analizate. Procesul de extracție a Cd cu soluția M1-CaCl₂ din soluri contaminate cu concentrații mixte de metale a prezentat reducerea evoluției în timp a mobilității acestui element din aceste soluri analizate.

6.5. EVALUAREA POTENȚIALULUI DE ACUMULARE CU ARSEN ȘI CADMIU ÎN PLANTA *SINAPIS ALBA* DIN SOLURI CONTAMINATE ARTIFICIAL

Pentru evaluarea potențialului de acumulare a arsenului și cadmiului în planta *Sinapis alba* s-a calculat coeficientul de bioacumulare (BAC) utilizând valori ale concentrațiilor al acestor elemente chimice în părțile plantei *Sinapis alba*. Valorile concentrațiilor de As și Cd determinate în părțile plantei *Sinapis alba* cultivate în soluri contaminate cu metale (As, Cd și Ni) sunt prezentate în Tabelul 6.15.

Table 6.15. Valorile concentrațiilor de As și Cd determinate în organele plantei *Sinapis alba* crescute în soluri contaminate cu metale (As, Cd și Ni)

Planta <i>Sinapis alba</i>	AsS5 mg/kg	AsS6 mg/kg	CdS5 mg/kg	CdS6 mg/kg
Rădăcină	2.56 ± 0.12	9.02 ± 0.12	0.44 ± 0.02	0.41 ± 0.05
Tulpina	0.75 ± 0.04	0.75 ± 0.04	0.29 ± 0.01	0.36 ± 0.04
Frunze	0.76 ± 0.05	2.18 ± 0.09	1.46 ± 0.10	2.52 ± 0.10
Flori	0.75 ± 0.10	0.73 ± 0.09	0.11 ± 0.01	0.15 ± 0.02
Păstăi	2.32 ± 0.11	0.74 ± 0.02	0.18 ± 0.01	0.12 ± 0.01
Semințe	0.75 ± 0.06	0.74 ± 0.03	0.12 ± 0.02	0.10 ± 0.01
Plantă	7.85 ± 0.25	14.2 ± 0.21	2.60 ± 0.14	3.66 ± 0.26

Interpretarea rezultatelor obținute din analizate concentrațiilor de As și Cd în rădăcina, tulpina, frunzele, florile, păstăile și semințele plantelor cultivate în solurile S5 și S6, contaminate cu concentrații de As, Cd și Ni a indicat acumularea de As în rădăcină (2,56 ± 0,12 mg/kg în S5 și 9,02 ± 0,12 mg/kg în S6) și acumularea de Cd în frunze (1,46 ± 0,10 mg/kg în S5 și 2,52 ± 0,10 în S6).Concentrația totală de metal în plantă a fost obținută prin însumarea concentrațiilor din organele plantei.

BAC arată capacitatea plantelor de a reține metale toxice. Rezultatele obținute în urma analizei concentrațiilor de As și Cd în părțile de *Sinapis alba* cultivate în seră pe soluri contaminate cu diferite concentrații de metale (As, Cd și Ni), precum și concentrația de metale acumulate în plantă, sunt prezentate în Tabelul 6.15.

Coeficientul de bioacumulare (BAC) a fost determinat ca fiind raportul dintre concentrația metalului în organele plantei și concentrația metalului în sol, formula de calcul fiind prezentată în Capitolul 2.

Valorile coeficientului de bioacumulare al As, BAC-As și coeficientului de bioacumulare al Cd, BAC-Cd determinați în rădăcina (R), tulpina (T), frunzele (Fr), florile (F), păstăile (P) și semințele (Se) plantei *Sinapis alba* cultivate pe soluri contaminate cu concentrații mixte de As, Cd și Ni (S5 și S6), precum și modelul de acumulare a metalelor în plantă sunt prezentate în Tabelul 6.16.

Tabelul 6.16. Valorile BAC-As și BAC-Cd determinate în părțile plantei *Sinapis alba* cultivate în soluri contaminate cu As, Cd și Ni și modelul de acumulare a As și Cd în această plantă

Planta <i>Sinapis alba</i>	BAC-AsS5	BAC-AsS6	BAC-CdS5	BAC-CdS6
Rădăcină (R)	0.166 ± 0.006	0.532 ± 0.015	0.174 ± 0.003	0.132 ± 0.006
Tulpina (T)	0.048 ± 0.003	0.045 ± 0.003	0.126 ± 0.001	0.116 ± 0.005
Frunze (Fr)	0.049 ± 0.002	0.130 ± 0.001	0.671 ± 0.032	0.813 ± 0.024
Flori (Fl)	0.047 ± 0.001	0.045 ± 0.003	0.048 ± 0.003	0.048 ± 0.003
Păstăi (P)	0.151 ± 0.006	0.044 ± 0.001	0.081 ± 0.005	0.039 ± 0.004
Semințe (Se)	0.048 ± 0.002	0.044 ± 0.002	0.052 ± 0.004	0.032 ± 0.002
Model de acumulare	R>T>Fr>T, Se>Fl	R>Fr>T, Fl>P, Se	Fr>R>T>P>Se>Fl	Fr>R>T>Fl>P>Se

Rezultatele obținute din evaluarea coeficienților de bioacumulare BAC-As și BAC-Cd (Tabelul 6.16) au prezentat valori între 0,1 și 1 în cele două soluri S5 și S6. Cele mai mari valori medii ale BAC-As obținute (0,166 pentru solul S5 și 0,851 pentru S6) au arătat un potențial moderat de acumulare de As în rădăcina de *Sinapis alba*. Cele mai mari valori medii BAC-Cd obținute (0,567 pentru solul S5 și 0,813 pentru S6 au indicat un potențial moderat de fitoacumulare a Cd în frunzele de *Sinapis alba*). Modelul de acumulare a metalelor As și Cd în părțile plantei a urmat următoarea ordine descrescătoare:

- pentru AsS5 - Rădăcină >Poduri > Frunze > Tulpină, Semințe >Flori; pentru AsS6 - Rădăcină > Frunze > Tulpină, Flori > Păstăi, Semințe;

- pentru CdS5 - Frunze > Rădăcină > Tulpină > Păstăi > Semințe > Flori; pentru CdS6 - Frunze > Rădăcină > Tulpină >Flori > Păstăi > Semințe. Rezultatele obținute în acest studiu indică abilitatea plantei *Sinapis alba* de a supraviețui concentrațiilor ridicate de As și Cd precum și potențialul de a putea fi utilizată într-o strategie de fitoremediere.

6.6. MODELE PREDICTIVE UTILE PENTRU EVALUAREA CONCENTRAȚIEI DE ARSEN ȘI CADMIU ÎN PLANTA *SINAPIS ALBA* UTILIZÂND COEFICIENȚII DE DISTRIBUȚIE K_d

Acumularea metalelor în plante este legată de concentrațiile și fracțiunile chimice ale metalelor din sol. Înțelegerea elementelor chimice dizolvate și a disponibilității metalelor în sol este esențială pentru gestionarea solului și alegerea metodelor de remediere. În acest context, fracțiunile extractibile pot fi mai avantajoase din punctul de vedere al costurilor decât conținutul total de metale ca indicator al bioconcentrațiilor de metale în plante. În acest studiu, fracția mobilă de metal, reprezentată de valorile K_dAs și K_dCd determinate în soluțiile de cu cea mai mare capacitate de extracție stabilită anterior, a fost utilizată pentru a prezice concentrațiile de As și Cd în planta *Sinapis alba*.

6.6.1. Evaluarea interdependenței dintre variabilele utilizate în elaborarea modelelor de regresie multiplă pentru evaluarea concentrațiilor de As și Cd în planta *Sinapis alba* utilizând analiza PCA

Analiza PCA a fost aplicată pentru evaluarea interdependenței dintre variabilele utilizate în elaborarea modelelor de regresie multiplă generate în scopul obținerii de valori predictive ale concentrațiilor de As și Cd în planta *Sinapis alba*. Scopul acestei analize a fost de a valida statistic corelația liniară între valorile KdAs și KdCd, valorile concentrațiilor de As și Cd în părțile plantei *Sinapis alba* și conținutului total de metal în plantă, care reprezintă baza de calcul a modelelor de regresie multiplă utilizate în acest studiu.

Analiza PCA a fost utilizată valorilor concentrațiilor de As și Cd determinate în solul contaminat cu concentrații mixte ale acestor metale (solul S5).

Interpretarea rezultatelor obținute din analiza PCA, privind evaluarea corelației valorilor concentrațiilor de As, au arătat că prima componentă principală, PC1, a inclus șase variabile (Kd_M1S5, Asplant_S5, Răd_S5, Tulp_S5, Fr_S5, Păst_S5) care variază împreună. Acest lucru arată creșterea concentrației de As (valoarea variabilei de 0,933) în întreaga plantă proporțional cu creșterea concentrației de metal în tulpină (0,920), frunze (0,886), rădăcină (0,680), influențată de valori mici ale KdAs în fracția mobilă (-0,715). PC2 a corelat variabilele Flo_S5 și Sem_S5. Rezultatele analizei PCA, aplicată în scopul evaluării corelației valorilor concentrațiilor de Cd au arătat că prima componentă principală, PC1, a corelat șase variabile (Răd_S5, Tulp_S5, Flo_S5, Păst_S5) care variază împreună. A doua componentă principală PC2 a corelat trei variabile (Kd_M1S5, Asplant_S5, Răd_S5, Leaves_S5). Componenta PC2 se corelează puternic cu Asplant_S5 (corelație 0,931), creșterea acestei variabile determinând creșterea concentrației de As în frunze (corelație 0,812) și valori crescute ale KdCd în soluția M1, Kd_M1S5 (corelație 0,763). Rezultatele obținute au confirmat relația de interdependență determinată de corelația liniară dintre variabilele propuse pentru a fi utilizate în elaborarea modelelor de predicție a concentrațiilor de As și Cd în planta *Sinapis alba*.

6.6.2. Modele de predicție a concentrațiilor de As și Cd în planta *Sinapis alba* utilizând valori ale coeficienților de distribuție KdAs și KdCd

Ca urmare a validării statistice ce redă corelația liniară între valorile KdAs/KdCd și valorile concentrațiilor de As și Cd totale în planta *Sinapis alba*, au fost elaborate modele de regresie liniară multiplă pentru predicția concentrației de As și Cd acumulat din solul S5 în părțile acestei plante. Modelul a fost extins în aceleași condiții de corelație statistică și pentru solul S6. Ecuațiile modelului de predicție, valorile medii experimentale și predictive ale metalului în organele plantei, precum și valorile parametrilor statistici utilizați în procesul de validare a modelului de regresie liniară multiplă (ar^2 , DW, SW, RMSE) sunt prezentate în Tabelul 6.18. pentru As (solul S5 și S6) și în Tabelul 6.19. pentru Cd unde N este numărul de observații (patru probe de plantă/parte din plantă determinate în trei replicare) și k este numărul de variabile.

Tabelul 6.18. Ecuțiile modelului de regresie multiplă, valorile medii experimentale și predictive ale concentrației de As acumulat în părțile plantei Sinapis alba din solurile S5 și S6 și valorile parametrilor de validare a modelului (aR², DW, SW și RMSE)

Sol	Plantă (<i>Sinapis alba</i>)	Ecuția modelului predictiv*	aR ²	As _{exp}	As _{pred} ± SE	DW**	SW*	RMSE
S5	Răd_S5	= 0.37 *Asplant_S5 - 0.003 *Kd_M1S5*Asplant_S5	0.9985	2.56	2.54 ± 0.031	2.77	0.77	0.072
	Tulp_S5	= 0.0007*Asplant_S5*Kd_M1S5*Asplant_S5	0.9974	0.78	0.766 ± 0.062	2.27	0.80	0.039
	Fr_S5	= -0.071 * Asplant_S5 + 0.012 *Asplant_S5*Kd_M1S5	0.9967	0.75	0.761 ± 0.051	2.40	0.82	0.051
	Păst_S5	= -0.039* Kd_M1S5 + 0.479* Asplant_S5 - 0.0129 *(Asplant_S5) ²	0.9912	2.32	2.317 ± 0.023	2.50	0.81	0.136
S6	Răd_S6	= - 0.039* Kd_M1S6*Kd_M1S6 +0.088* Asplant_S6*Kd_M1S6	0.9989	9.03	9.06 ± 0.052	2.80	0.81	0.075
	Tulp_S6	= 0.00012*Kd_M1S6*Asplant_S6*Kd_M1S6	0.9976	0.75	0.754 ± 0.005	2.37	0.86	0.099
	Fr_S6	= -0.053 * Kd_M1S5 + 0.21 *Asplant_S6	0.9966	2.76	2.79 ± 0.084	2.49	0.88	0.051
	Păst_S6	= 0.0002* (Kd_M1S5*Asplant_S6*Asplant_S6)	0.9862	0.74	0.736 ± 0.006	2.88	0.88	0.028

*p-value < 0.05; **(N = 12; k = 2).

Tabelul 6.19. Ecuțiile modelului de regresie multiplă, valorile experimentale și predictive ale concentrațiilor de Cd acumulat în frunzele plantei Sinapis alba din solurile S5 și S6 și valorile parametrilor de validare a modelului (aR², DW, SW și RMSE)

Sol	Plantă (<i>Sinapis alba</i>)	Ecuția modelului predictiv*	aR ²	Cd _{exp}	Cd _{pred} ± SE	DW**	SW*	RMSE
S5	Fr_S5	= 0.16 * Kd_M1S5 + 0.21 *Cdplant_S5 - 0.014* Kd_M1S5* Cdplant_S5	0.9986	2.46	2.461 ± 0.012	2.29	0.86	0.093
S6	Fr_S6	= 1.25 * Kd_M1S6 + 0.025* (Cdplant_S6) ² - 0.19 *Cdplant_S6 *Kd_M1S6	0.9987	2.72	2.685 ± 0.055	2.36	0.87	0.102

*p-value < 0.05; **(N = 12; k = 2); SE – eroarea standard.

Valorile aR² obținute în modelele de predicție a concentrației de As în organele de *Sinapis alba* cultivate în solul S5 au prezentat valori cuprinse între 0,9912 și 0,9974 iar în modelele de predicție a concentrației de As în organele de *Sinapis alba* cultivate în solul S6 au prezentat valori cuprinse între 0,9862 și 0,9989. Pentru modelele de predicție a concentrației de Cd în frunzele plantei *Sinapis alba* cultivate în solul S5, valorile aR² obținute au arătat valori cuprinse între 0,9986 și 0,9987 și pentru modelul de predicție a concentrației de Cd în frunzele plantei cultivate în solul S6.

Valori testului Durbin Watson și ale testului Durbin-Watson au fost utilizate ca parametri de performanță pentru validarea din punct de vedere statistic a modelelor de regresie multiple generate pe baza datelor experimentale, metoda teoretică aplicată fiind regăsită în Capitolul 2.

Valorile testului Durbin Watson pentru un nivel de semnificație de 5%, utilizate pentru analiza autocorelației seriale în modelele de regresie multiplă generate pentru predicția KdAs și KdCd (N = 12; k = 4) au fost cuprinse între 1,85 și 2,66 iar pentru predicția concentrației de As și Cd în părțile de *Sinapis alba* (N = 12; k = 2) au fost cuprinse între 2,27 și 2,80.

Rezultatele testului Durbin-Watson indică valori mai mari decât dU (d-valori critice Durbin-Watson - 95%, dL-valoarea limită inferioară, dU-valoarea limită superioară), deci nu există autocorelație între valorile reziduale. Valorile critice pentru modelele generate fără intercept au fost dL = 0,397 și dU = 1,682 (N=12, k=4) și dL = 0,674 și dU = 2,268 (N=12, k=2). Rezultatele testului SW pentru verificarea normalității datelor nu au indicat valori de non-normalitate pentru variabilele independente KdAs, KdCd, concentrația de As și Cd în organele de *Sinapis alba* pentru un nivel de semnificație de 5% (valoare $p < 0,05$). Valorile de eroare medie pătratică, RMSE obținute în modelele de predicție au indicat valori cuprinse între 0,152 și 0,524 pentru KdAs și între 0,148 și 0,643 pentru KdCd, valori cuprinse între 0,037 și 0,331 pentru concentrația de As și valori cuprinse între 0,092 și 0,103 pentru concentrația de Cd în părțile plantei *Sinapis alba*. Valorile mici ale RMSE au indicat o bună potrivire a modelelor la seturile de date experimentale originale.

6.7. CONCLUZII PARȚIALE

Capitolul 6 al acestei teze de doctorat a dezvoltat modele de predicție a concentrațiilor de arsen și cadmiu în planta *Sinapis alba* determinate de mobilitatea acestor metalelor în sol. Studiul prezentat în acest capitol a inclus o caracterizarea solurilor înainte de contaminare și după contaminare, stabilirea capacității de extracție a soluțiilor utilizate pentru determinarea fracțiilor mobile de As și Cd din solurile poluate artificial, precum și o evaluare a influenței factorilor asupra mobilității acestor metale din probe de sol contaminat utilizând analiza PCA și RSM. Modele predictive utile pentru evaluarea concentrației de As și Cd în planta *Sinapis alba* au fost dezvoltate utilizând valori ale caracteristicilor solului și valori ale valorile coeficientului de distribuție al acestor metale în soluțiile stabilite cu cea mai mare capacitate de extracție din soluri contaminate.

Conform concluziilor studiului, planta *Sinapis alba*, are potențial de acumulare al unor concentrații crescute de As și Cd din soluri contaminate, putând fi utilizată în tehnici de fitoremediere a solurilor poluate cu aceste metale. Modelele de regresie multiplă dezvoltate au prezentat valori ale parametrilor de performanță care confirmă utilizarea ca variabile a valorilor reprezentative de fracție mobilă de metal determinate în soluțiile stabilite cu cea mai mare capacitate de extracție.

CAPITOLUL 7.

EVALUAREA RISCULUI ASUPRA SĂNĂTĂȚII UMANE DATORAT EXPUNERII LA CONSUMUL DE APĂ CONTAMINATĂ

O abordare sistematică a evaluării riscurilor prezenței poluanților din apa potabilă poate fi utilizată pentru a determina impactul negativ asupra sănătății umane. Această evaluare poate să ajute la identificarea acestor riscuri și luarea deciziilor privind măsurile de reducere a nivelurilor de expunere, menținând în același timp niveluri acceptabile de risc.

Scopul acestui studiu a fost de a stabili compoziția apelor subterane din zona industrială Râmnicu Vâlcea și evaluarea riscului asupra sănătății umane datorat expunerii la consumul de apă contaminată, pentru diferite vârste și grupuri de sex (bărbați, femei și copii) din regiunea studiată [7.1].

7.2. MATERIALE ȘI METODE UTILIZATE

Pentru stabilirea compoziției chimice a apelor subterane, probe de apă subterane au fost prelevate în conformitate cu procedurile care stabilesc regulile și responsabilitățile privind efectuarea activităților de prelevare, conservare și transport probe de apă subterană. Din totalul de 20 de probe de apă subterane, 13 probe au fost prelevate din foraje situate în arealul Platformei chimice Râureni (cod probă: H1- H12), 4 probe de apă subterană au fost prelevate din fântânile unor gospodării situate în localitatea Râureni (F2-F4, H13) iar 4 probe de apă au fost prelevate din zona rurală a comunei Stoiceni (P4 – P7).

Metodele analitice folosite la determinarea indicatorilor mai sus menționați au fost în conformitate cu standardele internaționale, laboratorul aplicând toate cerințele impuse de standardul EN ISO/IEC 17025.

Analiza bazată pe GIS a fost utilizată în scopul identificării comportamentului spațial-temporal al probelor de apă subterană prelevate din zona de studiu pentru parametrii nitrați, nitriți și amoniu și indicele de risc pentru sănătatea umană. Hărțile de distribuție spațială au fost generate cu ajutorul soft-ului ArcGIS 10.5. Analiza distribuției spațiale a valorilor caracteristicilor apelor subterane prelevate din în zona orașului Râmnicu Vâlcea și a indicilor de risc necancerigenic pentru sănătate asociat consumului de ape poluate cu compuși de azot (nitrat, nitrit și amoniu) a utilizat tehnica de interpolare IDW prezentată în Capitolul 2.

7.3. ANALIZA COMPOZIȚIEI CHIMICE A APELOR SUBTERANE DIN ZONA INDUSTRIALĂ RÂMNICU VÂLCEA

S-au înregistrat valori depășite la următorii parametri raportate la valorile limită admise ale Standardului național privind apa potabilă și ale OMS:

- concentrațiile de nitrați NO_3^- în apele analizate au prezentat valori cuprinse între 5,12 și 98,3 mg/L;
- nitritul NO_2^- , a înregistrat valori minime ale concentrațiilor de 0,001 mg/L și maxime de 1,12 mg/L;

- amoniu NH_4^+ , a prezentat valorilor concentrației situate în intervalul 0,008 mg/L și 85,2 mg/L). Valorile conductivității analizate în probele de apă subterane au depășiri în probele P5 (2672 $\mu\text{S}/\text{cm}$), P6 (2694 $\mu\text{S}/\text{cm}$) și P7 (2550 $\mu\text{S}/\text{cm}$) la temperatura de 21,9°C, concentrația TDS prezentând o valoare maximă de 1864 mg/L în proba P6.

Rezultatele %CBE au fost situate în intervalul acceptabil de $\pm 5\%$, ceea ce indică faptul că corectitudinea măsurătorilor în zona de studiu a fost semnificativ bună (minim = -2,69; maxim = 3,81).

În concluzie, analiza compoziției chimice a apelor subterane din zona industrială Râmnicu Vâlcea a stabilit faptul că probele de apă prezintă contaminare cu compuși de azot (amoniu, nitrați și nitriți).

7.4. ANALIZA DISTRIBUȚIEI SPAȚIALE A COMPUȘILOR CU AZOT ÎN ACVIFERUL DIN ZONA INDUSTRIALĂ RÂMNICU VÂLCEA

În scopul identificării impactului poluării cu compuși de azot (nitrat, nitrit și amoniu) a probelor de ape subterane prelevate din zona rurală a localității Stoiceni asupra regiunii studiate a fost analizată distribuția spațială a valorilor concentrațiilor acestor compuși în această zonă.

Analiza distribuției spațiale a valorilor concentrațiilor de amoniu în apele subterane analizate arată o regiune în care sunt prezente concentrații ridicate ale acestui compus chimic similară ca extindere cu regiunea în care s-a identificat poluarea apelor cu nitrați. Această regiune de culoare albastru include puncte de unde s-au prelevat probele P4 (1,22 mg/L), P5 (3,3 mg/L), P6 (85,2 mg/L) și P7 (71 mg/L). Există posibilitatea ca valorile concentrațiilor crescute de nitrați și amoniu din probele de apă subterană analizate să provină, din surse antropice, irigații, fose septice, degradarea deșeurilor organice sau îngrășămintelor pe bază de azot utilizate pentru amendarea solului sau din activitățile de producție animală. Amoniul (NH_4^+) poate fi prezent în apele subterane în mod natural, datorită degradării anaerobe a materiei organice, sau în mod artificial, datorită eliminării deșeurilor organice, fiind unul dintre principalii componenți dizolvați în unele tipuri de acvifere.

Analiza distribuției spațiale a valorilor concentrațiilor de nitrați în probe de apă subterane din zona industrială a municipiului Râmnicu Vâlcea, a indicat o zonă de culoare roșie în care a fost identificată contaminarea acviferului de mică adâncime cu valori ale concentrațiilor de nitrați care depășesc limitele legale admise. Această regiune include punctele P4 (68,6 mg/L) și P5 (98,3 mg/L). Fiind o zonă rurală și implicit agricolă, contaminarea poate fi datorată aplicării în exces a îngrășămintelor pe terenul din această zonă.

7.5. EVALUAREA RISCULUI ASUPRA SĂNĂTĂȚII UMANE DATORAT EXPUNERII LA CONSUMUL DE APA CONTAMINATĂ CU NITRAȚI, NITRIȚI ȘI AMONIU

În procesul de evaluare a riscurilor, se caracterizează consecințele asupra sănătății diferitelor grupuri sensibile (vulnerabile) ale populației asociate condițiilor de mediu. Rezultatele evaluării riscurilor sunt utilizate în principal pentru a dezvolta și implementa strategii care conduc la o reducere a expunerii și a riscurilor asociate cu poluarea mediului și implică selectarea unor parametrii (factori de expunere la risc):

- frecvența expunerii la consumul de apă contaminată (zile/an), EF;
- durata expunerii la consumul de apă (într-un an), ED;
- aportul zilnic de apă subterană consumată ca apă potabilă, IR;
- greutatea medie a corpului uman (kg) pentru bărbați, femei și copii, ABW;
- timpul mediu de expunere (zile) la consumul de apă contaminată, AET, formulele de calcul și metodologia aplicată fiind prezentată în Capitolul 2.

În acest studiu valorile parametrilor selectați pentru evaluarea riscului asupra sănătății umane datorat expunerii la consumul de apă contaminată cu nitrați, nitriți și amoniu au fost preluate după modelul de evaluare a riscurilor pentru sănătatea umană dezvoltat de USEPA, și prezentate în Tabelul 7.2.

Tabelul 7.2. Parametrii selectați pentru evaluarea expunerii pentru sănătate în probele de apă subterană

Factori de expunere la risc	Bărbați	Femei	Copii	U.M.
IR	2.5	2.5	1	L/zi
ED	76.89	82.82	12	ani
EF	365	365	365	zile/an
ABW	78	65	14.5	kg
AET	28065	30229	4380	zile
C	Concentrația contaminantului			mg/L

Pentru a evalua potențialul global al efectelor asociate cu consumul de apă contaminată cu nitrați, nitrit și amoniu, s-a calculat indicele de risc pentru fiecare contaminant HQ nitrat/nitrit/amoniu și indicele de risc (HI_{total}) pentru toți compușii azotici, limita recomandată fiind 1. În acest studiu, în conformitate cu Profilul toxicologic indicat de OMS, doza de referință RfD a fost de 1,6 mgN-NO₃⁻/L pentru nitrați, de 0,1 mgN-NO₂⁻/L pentru nitriți și de 0,9 mgN-NH₄⁺/L pentru amoniu. Modelul de evaluare a riscurilor pentru sănătatea umană și datele profilului toxicologic pentru compușii azotului incluși în modul de calcul al indicelui de risc HI_{total} a fost prezentat în Capitolul 2.

Valorile HI_{total} au fost obținute din evaluarea riscului asupra sănătății umane pentru bărbați, femei și copii datorat expunerii la consumul de apă contaminată cu nitrați, nitriți și amoniu din zona industrială Râmnicu Vâlcea.

Interpretarea rezultatelor obținute din evaluarea riscului asupra sănătății umane datorat expunerii la consumul de apă contaminată cu nitrați, nitriți și amoniu din zona industrială Râmnicu Vâlcea pentru bărbați, femei și copii prin ingestie de apă contaminată cu acești compuși a concluzionat următoarele:

- valori ale indicelui HQ_{nitrați} au fost situate în intervalul cuprins între 0,0371 și 0,7117 pentru bărbați, între 0,0445 și 0,8540 pentru femei, și valori situate în intervalul 0,0798 și 1,531 pentru copii;
- valorile indicelui de risc HQ_{nitrit} pentru cele trei grupe de vârstă au arătat valori minime foarte scăzute (aproape de zero) pentru toate grupele, cu valori maxime de 0,0109 (bărbați), 0,0131 (femei) și 0,0235 (copii);

- HQamoniu a prezentat valori maxime de 2,133 în grupul bărbaților, de 2,560 în grupul femeilor și de 4,5905 în grupul copiilor.

- Valori ale HI_{total} cuprinse în intervalul 1 și 2, care indică un risc mediu pentru sănătatea umană asociat consumului de apă contaminată cu compuși ai azotului au fost identificate în punctele P4 (1,432) și P5 (1,298), pentru categoria de vârstă bărbați iar în punctele F4 (1,131), P4 (1,718), P5(1,558) pentru femei.

- Valori ale HI_{total} mai mare de 2 care arată un risc crescut pentru sănătatea umană datorată consumului de apă contaminată cu compuși ai azotului, în special nitrați și amoniu, au fost identificați în punctele P6 (2,682), P7 (2,237) pentru bărbați și P6 (3,218), P7 (2,684) pentru femei. Consumul apelor din punctele F4 – P7 de către copii determină un risc crescut pentru sănătatea acestei categorii de vârstă, valorile HI_{total} situându-se în intervalul cuprins între 2,028 și 5,770.

Analiza distribuției spațiale a valorilor indicelui total de risc HI_{total} efectuată în scopul identificării zonei afectate riscul pentru sănătatea umană datorat consumului de apă subterană pericol pentru sănătate este prezentată în Figura 7.5a pentru bărbați unde culoarea roșie indică zona cu valori ale HI_{total} crescut, în Figura 7.5b pentru femei, unde culoarea albastră arată regiunea valorilor cele mai crescute ale HI_{total}. În Figura 7.5c este prezentată distribuția spațială a valorilor HI_{total} pentru grupul de copii, în care culoarea albastră reflectă prezența valorilor crescute ale acestui indice de risc.

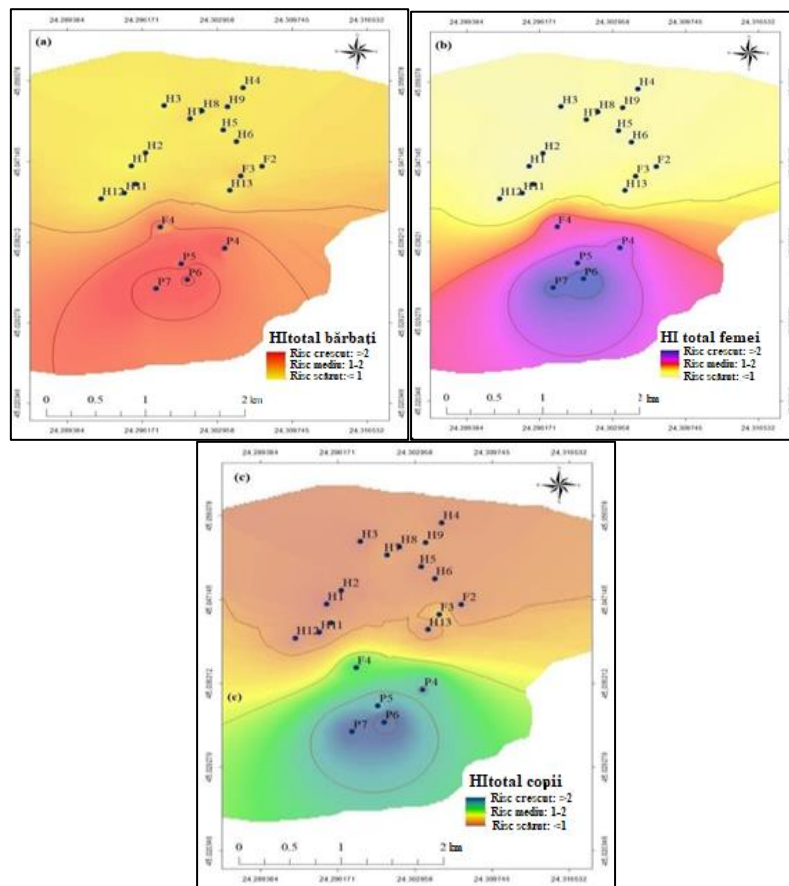


Fig.7.5. Distribuție spațială a valorilor HI_{total} pentru bărbați (a), femei (b) și copii (c) în acviferul apelor subterane din zona industrială Râmnicu Vâlcea

După cum s-a menționat anterior, valoarea HI_{total} mai mare decât 1 indică probabilitatea unui risc negativ pentru sănătatea umană datorită expunerii la consumul de apă contaminată. Rezultatele obținute indică faptul că, din douăzeci de puncte de prelevare, cinci foraje din care au fost colectate probe de apă subterană prezintă valori ale concentrațiilor de nitrați și amoniu care depășesc limitele admise de Standardul național și OMS și, prin urmare pot duce la expunerea grupurilor de vârstă (bărbați, femei și copii) la un risc crescut de pericol asupra sănătății umane. Distribuția spațială a valorilor HI_{total} ilustrează faptul că bărbații, femeile și copiii din sud-vestul regiunii de studiu (localitatea Stoiceni) prezintă un risc relativ mare pentru sănătate prin consumul de apă subterană.

7.6. CONCLUZII PARȚIALE

Capitolul 7 al acestei teze de doctorat a prezentat un studiu privind evaluarea riscului asupra sănătății umane datorat expunerii la consumul de apă contaminată cu compuși ai azotului care a inclus stabilirea compoziției apelor subterane din zona industrială Râmnicu Vâlcea precum și o metodă de evaluare a riscului pentru sănătatea oamenilor pe diferite grupuri clasificate în funcție de vârstă (bărbați, femei și copii) asociat consumului de apă contaminată cu nitrați, nitriți și amoniu.

Interpretarea rezultatelor obținute a indicat faptul că, din douăzeci de puncte de prelevare, cinci foraje din care au fost colectate probe de apă subterană prezintă valori ale concentrațiilor de nitrați și amoniu care depășesc limitele legale admise de Standardul național și OMS, și, prin urmare pot duce la un risc crescut de pericol asupra sănătății umane determinat de consumul acestor ape pe termen lung.

CONCLUZII GENERALE

În cadrul prezentei teze de doctorat intitulată „*Evaluarea prezenței în mediu a poluanților anorganici din zone afectate de poluarea antropică*” au fost abordate domenii de cercetare care vizează dezvoltarea de metode capabile să identifice și să reducă conținutul de poluanți anorganici din mediile contaminate. Pentru a fundamenta deciziile referitoare la managementul zonelor contaminate cu acești poluanți este necesară evaluarea efectelor acestora, atât asupra componentelor capitalului natural, cât și asupra sistemelor ecologice.

Studiile efectuate și prezentate în secțiunea de CONTRIBUȚII ORIGINALE au condus la următoarele concluzii:

➤ Prin caracterizarea deșeurilor miniere din Valea Călugărească și aplicarea de metode chemometrice s-au identificat și cuantificat poluanții periculoși precum As, Pb, Zn, Cu, Fe și Al în compoziția probelor de cenușă, conținutul ridicat de Fe indicând prezența piritei.

➤ Speciile metalice de Pb, Fe și Al formează compuși care nu au proprietăți de levigare fiind reținute de particulele solide, iar nutrienții sunt reținuți la suprafața particulelor solide datorită concentrațiilor ridicate de sulfatați și fluoruri. Carbonul organic și azotul a prezentat mobilitate scăzută datorită prezenței concentrațiilor ridicate de sulfatați și fluoruri care pot determina creșterea salinității în probele de levigat.

➤ Indicii de saturație ai diferitelor minerale calculați pe baza concentrațiilor elementelor stabilite în compoziția cenușilor pentru diferite specii indică CaSO_4 drept mineral care domină procesele de dizolvare, prezentând o tendință spre precipitare datorită suprasaturării.

Identificarea și cuantificarea poluanților solurilor din Valea Călugărească afectate de prezența cenușilor de pirită, stabilirea gradului de poluare cu metale, impactul prezenței contaminanților toxici asupra fertilității acestor soluri și evaluarea riscului de poluare cu metale toxice au relevat următoarele aspecte:

➤ Solurile din apropierea depozitelor de deșeuri chimice au prezentat un conținut ridicat de sulfatați, fertilitatea solurilor din arealul haldelor de cenuși piritice fiind influențată în mod semnificativ negativ prin suprasaturarea cu săruri dizolvate în urma proceselor de levigare a componentelor cenușii de pirită;

➤ Existența unei poluări cu metale toxice, evidențiată de valorile crescute ale concentrației de As, Cd, Cu, Pb, Sb și Zn și extinderea contaminării cu metale toxice la o arie de aproximativ 100m de depozitele abandonate. Fenomen a fost indicat de distribuția spațială a valorilor concentrației metalelor toxice în solurile din zona studiată, nivelul de poluare fiind redus considerabil odată cu creșterea distanței;

➤ Aplicația SQAPP dezvoltată în cadrul Proiectului HORIZON 2020, având ca bază de date parțiale informațiile obținute în acest studiu, a recomandat, printre cele mai eficiente proceduri de remediere a solurilor, fitoremedierea utilizând plante cu sistem radicular adânc, agricultura conservativă și minimizarea irigației cu apă salinată;

Din caracterizarea acviferului subteran asociat cu prezența cenușilor de pirită din Valea Călugărească se desprind următoarele:

➤ Existența unui conținut ridicat de sulfatați și cloruri în probele de apă subterană situate pe direcția de curgere a acviferului;

➤ Depășirea limitelor admise de nitrați în apele subterane din zonele agricole tratate cu un exces cu îngrășăminte chimice;

➤ Semnalarea unei surse naturale cu potențial de poluare a apelor subterane datorate proceselor de evaporare în sistemul sol-apă subterană, mineralogia acestora fiind determinată de dizolvarea ghipsului și de precipitarea mineralelor de calcit și dolomit;

➤ Evaluarea calității apelor subterane pentru consumul uman a indicat faptul că doar 3% din totalul probelor de apă analizate prezintă o calitate bună a probelor de apă subterană, 87% din totalul probelor de apă prezintă o calitate acceptabilă pentru consum, iar 3 probe din zona agricolă au fost de calitate slabă datorită conținutului ridicat de nitrați și au fost recomandate doar pentru irigații.

Dezvoltarea unor modele de predicție a concentrațiilor de arsen și cadmiu în plante, determinate de mobilitatea metalelor în sol au condus la următoarele concluzii:

➤ Dezvoltarea unei metode care a combinat analiza RSM cu analiza PCA fiind utilizată cu succes pentru stabilirea capacității de extracție a Cd și As din soluri contaminate artificial și a stabilit factorii ce influențează aceste procese complexe;

➤ Existența unui potențial de acumulare al plantei *Sinapis alba* dovedit de modele de predicție a concentrațiilor de As și Cd în această plantă care au inclus parametrii fracției mobile de metal. Metoda a fost validată de valorile parametrilor de performanță care confirmă utilizarea ca variabile, valorilor coeficientului de distribuție, parametrul reprezentativ al fracției mobile de metal, determinat pe baza valorilor experimentale în soluțiile stabilite cu cea mai mare capacitate de extracție.

Interpretarea rezultatelor obținute în studiul privind elaborarea unei metode de evaluare a riscului pentru sănătatea umană datorat expunerii la consumul de apă contaminată cu compuși ai azotului prelevată din zona industrială Râmnicu Vâlcea a concluzionat următoarele:

➤ Identificarea contaminării apelor subterane din zona agricolă a localității Stoiceni cu nitrat a două probe de foraj, contaminarea cu nitrit a trei probe de apă și o contaminare a patru probe cu amoniu din totalul de 20 de probe de apă.

➤ Evaluarea riscului pentru sănătatea umană asociat consumului de apă contaminată, a indicat faptul că, din douăzeci de puncte de prelevare, cinci foraje din care au fost colectate probe de apă subterană prezintă valori ale concentrațiilor de nitrați și amoniu care depășesc limitele admise de Standardul național și OMS, și, prin urmare pot duce la un risc crescut de pericol asupra sănătății umane determinat de consumul acestor ape pe termen lung.

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

CAPITOLUL 1

- 1.1 Pettorelli, N., Graham, N.A.J., Seddon, N., Bustamante, M.M.C., Lowton, M.J., Sutherland, W.J., Koldewey, H.J., Prentice, H.C. Barlow, J., Time to integrate global climate change and biodiversity science-policy agendas, *Journal of Applied Ecology* 2021, 58(11), p. 2384-2393.
- 1.4 Raza, M.H., Abid, M., Faisal, M., Yan, T., Akhtar, S., Adnan, K.M.M. Environmental and Health Impacts of Crop Residue Burning: Scope of Sustainable Crop Residue Management Practices, *International Journal Environmental Research Public Health*. 2022, 19(8), 4753.
- 1.8 Wu, W., Liao, R., Hu, Y., Wang, H., Liu, H., Yin, S., Quantitative assessment of groundwater pollution risk in reclaimed water irrigation areas of northern China,
- 1.13 Shiquan, D., Amuakwa-Mensah, F., Deyi, X., Yue C., Yue, C. The impact of mineral resource extraction on communities: How the vulnerable are harmed, *The Extractive Industries and Society* 2022, 10, 101090.
- 1.25 Yin, J., Wu, X., Li, S., Li, C., Guo, Z., Impact of environmental factors on gastric cancer: A review of the scientific evidence, human prevention and adaptation, *Journal of Environmental Sciences*, 2019, 89.
- 1.32 Negm, A.M., Romanescu, G., Zeleňáková, M., *Water Resources Management în Romania*, Springer Water, 2020, ISBN 978-3-030-22320-5 (eBook). p. 34-121
- 1.37 Castillo, M. (2020). Suspended sediment, nutrients, and chlorophyll in tropical floodplain lakes with different patterns of hydrological connectivity. *Limnologia* 82:125767.
- 1.47 Ministerul mediului, *Strategia națională și Planul național de acțiune pentru gestionarea siturilor contaminate din România*, 2014, http://www.mmediu.ro/beta/wp-content/uploads/2014/02/2014-02-13_STRATEGIA.pdf, accesat la 21.07.2023.
- 1.55 Zhen, Q., Ma, W., Li, M., El, H., Zhang, X., Wang, Y., Effects of vegetation and physicochemical properties on solute transport in reclaimed soil at an open cast coal mine site on the Loess Plateau, China, *Catena*, 2017, 148, p. 17–25.
- 1.62 Isqaper Interactive Soil Quality Assessment, <https://www.isqaper-project.eu/>, accesat 24.08.2023.

CAPITOLUL 2

- 2.49 Barrena-González, J., Contador, J.F.L., Fernández, M.P., Mapping Soil Properties at a Regional Scale: Assessing Deterministic vs. Geostatistical Interpolation Methods at Different Soil Depths, *Sustainability*, 2022, 14, 10049.
- 2.51 Ahmad I., Dar M.A., Fenta A., Halefom A., Nega H., Andualem T.G., Teshome A. Spatial configuration of groundwater potential zones using OLS regression method. *J. Afr. Earth Sci.* 2021, 177, 104147.

CAPITOLUL 3

- 3.1. Teng, C., Zhou, K., Peng, C., Chen, W., Characterization and treatment of landfill leachate: A review. *Water Res.* 2021, 203, 117525.
- 3.5. Vasilache, N., Diacu, E., Modrogan, C., Chiriac, F.L., Vasile, G-G., Tenea, A-G., Iancu, V.I., Pirvu, F., Paun, I., Serban, G.V., Composition and leaching characteristics of mining ashes, *International Symposium “The environment and the industry”, SIMI 2023, Book of Abstracts.*

CAPITOLUL 4

- 4.3 Vasilache, N., Diacu, E., Modrogan, C., Chiriac, L.F., Vasile, G., Paun, I., Iancu, V., Stoica, C., Pirvu, V., Niculescu, M., Conference: International Symposium “The environment and the industry”, Assessment of soil fertility in the area of mining waste deposits, 2021, <http://doi-org10-21698simi-2021-ab37>.

CAPITOLUL 5

- 5.1 Vasilache, N., Diacu, D., Modrogan, C., Chiriac, F.L., Paun, I.C., Tenea, A.G., Pirvu, F., Vasile, G.G., Groundwater Quality Affected by the Pyrite Ash Waste and Fertilizers în Valea Calugareasca, Romania, *Water* 2022, 14(13), 2022.

CAPITOLUL 6

- 6.1 Vasilache, N., Diacu, E., Cananau, C., Tenea, A. G., Vasile, G.G., Evaluation of the phytoremediation potential of the *Sinapis alba* plant using extractable metal concentrations, *Plants* 2023, 12(17), 3123.

CAPITOLUL 7

- 7.1 Vasilache, N., Mandoc, L.R, Diacu, E., Vasile, G.G. Tenea, A.G. Arcire, A. Batrinescu, G., Paun, I., Gheorghe, S., Groundwater chemistry, pollution, and health risk assessment for nitrogen compounds. a case study în a suburban region of Romania, *Romanian Journal of Ecology & Environmental Chemistry*, 2022, 4(2), p. 1-16.

LISTA LUCRĂRILOR PUBLICATE

ARTICOLE INDEXATE WEB OF SCIENCE CU FACTOR DE IMPACT

1. Vasilache, N., Diacu, E., Cananau, C., Tenea, A.G., Vasile, G.G., Evaluation of the phytoremediation potential of the *Sinapis alba* plant using extractable metal concentrations, *Plants* 2023, 12(17), 3123.
<https://doi.org/10.3390/plants12173123>
2. Vasilache, N., Diacu, D., Modrojan, C., Chiriac, F.L., Paun, I.C., Tenea, A.G., Pirvu, F., Vasile, G.G., Groundwater Quality Affected by the Pyrite Ash Waste and Fertilizers in Valea Calugareasca, Romania, *Water* 2022, 14(13), 2022.
<https://doi.org/10.3390/w14132022>

ARTICOLE INDEXATE WEB OF SCIENCE FĂRĂ FACTOR DE IMPACT

1. Vasilache, N., Diacu, E., Modrojan, C., Lucaciu, I., Vasile, G.G., Paun, I.C., Iancu, V., Forecasting methods for assessment of the biodegradability of wastewater from organic separators, *University Politehnica of Bucharest Scientific Bulletin Series B-chemistry and Materials Science* 2021, 83 (4), p. 95-108.
<http://hdl.handle.net/123456789/1791>

ARTICOLE NEINDEXATE WEB OF SCIENCE, INDEXATE BDI

1. Vasilache, N., Mandoc, L.R., Diacu, E., Vasile, G.G., Tenea, A.G., Arcire, A. Batrinescu, G., Gheorghe, S., Groundwater chemistry, pollution and health risk assessment for nitrogen compounds. A case study in a suburban region of Romania, *Romanian Journal of Ecology & Environmental Chemistry*, 2022, 4 (2), p. 7-22.
<https://doi.org/10.21698/rjeec.2022.201>
2. Vasilache, N., Diacu, D., Vasile, G.G., Modrojan, C., Paun, I.C., Pirvu, F., Groundwater quality assessment for drinking and irrigation purpose using GIS, Piper diagram, and water quality index, *Romanian Journal of Ecology & Environmental Chemistry* 2020, 2 (2), p. 109 – 117.
<https://doi.org/10.21698/rjeec.2020.214>

CONFERINȚE

1. Vasilache, N., Diacu, E., Modrojan, C., Chiriac, F.L., Vasile, G.G., Tenea, A.G., Iancu, V.I., Pirvu, F., Paun, I., Serban, G.V., Composition and leaching characteristics of mining ashes, *International Symposium “The environment and the industry”, SIMI 2023, Book of Abstracts*.
<http://doi.org/10.21698/simi.2023.ab26>

2. Vasilache, N., Diacu, E., Vasile, G.G., Paun, I., Pirvu, F., Gheorghe, S., Iancu, V. Chiriac, L.F., Assessment of the Corrosion and Scaling Potential of Groundwater from an Area Affected by Industrial Activities, 22nd Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering Sinaia, Romania - September 7 – 9, 2022.
3. Vasilache, N., Diacu, E., Chiriac, F.L., Vasile, G.G., I.P., F. Pirvu , A.G., Tenea, G.V., Serban , A.,Trandabat, Nitrate pollution and health risk assesment of groundwater in rural areas from Botosani, Romania, International Symposium “The environment and the industry”, E-SIMI 2021, Book of Abstracts.
<http://doi.org/10.21698/simi.2021.ab27>
4. Vasilache, N., Diacu, E., Modrogan, C., Chiriac, F.L., Vasile, G.G., Paun, I., Pirvu, F., Iancu, V.I., Niculescu, M., assessment of soil fertility in the area of mining waste deposits, International Symposium “The environment and the industry”, SIMI 2023, Book of Abstracts, SIMI 2021. DOI: <http://doi.org/10.21698/simi.2021.ab37>