



UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN BUCUREȘTI

Facultatea de Chimie Aplicată și Știința Materialelor

Departamentul de Chimie Anorganică, Chimie Fizică și Electrochimie

Nr. Decizie Senat nr. 394 din 03.07.2019

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

Identificarea unor caracteristici ale solurilor, vegetației și apelor prin metode fizico-chimice

Identification of soil, vegetation and water characteristics by physical – chemical methods

Doctorand:

Chim. Cristina LUCA (casătorită DINU)

COMISIA DE DOCTORAT

Președinte	Prof.Dr.Ing. Vasile LAVRIC	de la	Universitatea Politehnica din București
Conducător de doctorat	Prof. Dr. Ing. Eleonora-Mihaela UNGUREANU	de la	Universitatea Politehnica din București
Referent	Prof.Dr. Chim. Elena DIACU	de la	Universitatea Politehnica din București
Referent	Prof. Dr. Ing Gabriela STANCIU	de la	Universitatea Ovidius Constanta
Referent	Dr.Ing. CS I, Gabriela Geanina VASILE	de la	INCD ECOIND Bucuresti

București 2019

CUPRINS

LISTA DE NOTAȚII	7
MULȚUMIRI	10
INTRODUCERE	11
I. CERCETARE BIBLIOGRAFICĂ	14
CAPITOLUL 1	
ELEMENTE DE RISC DATORATE PREZENȚEI POLUANȚILOR METALICI ÎN MEDIU (APĂ, SOL, SEDIMENT SI VEGETAȚIE)	14
1.1. METALELE ÎN MEDIU	14
1.2. TOXICITATEA METALELOR	17
1.2.1. Efectele toxice ale metalelor în plante	17
1.2.2. Efecte toxice ale metalelor în organismul uman	19
1.3. PREZENȚA ȘI MOBILITATEA ELEMENTELOR METALICE ÎN SEDIMENTE ȘI ECOSISTEME ACVATICE	20
1.4. BIOLOGIA SEDIMENTULUI	21
1.5. ABSORBȚIA METALELOR DE CĂTRE PLANTE	21
1.6. ABSORBȚIA METALELOR DE CĂTRE BIOTĂ	22
1.7. MOBILITATEA POLUANȚILOR METALICI ÎN RĂURI	22
1.8. PREZENȚA ȘI MOBILITATEA ELEMENTELOR METALICE ÎN SOLURI	25
1.9. FACTORII CARE INFLUENȚEAZĂ DISTRIBUȚIA ELEMENTELOR METALICE ÎN SOLURI	26
1.10. EXTRAȚIA SIMPLĂ ȘI EXTRAȚIA SECVENȚIALĂ, MODALITĂȚI DE DETERMINARE A MOBILITĂȚII METALELOR DIN SOLURI	27
1.11. PREZENTA ELEMENTELOR METALICE ÎN VEGETAȚIE	28
CAPITOLUL 2	
CARACTERISTICI PRINCIPALE ALE METODELOR DE DETECȚIE A METALELOR PRIN SPECTROMETRIE DE EMISIE OPTICĂ CU PLASMĂ CUPLATĂ INDUCTIV (ICP-OES) CU GENERARE DE HIDRURĂ (HG- ICP-OES)	31
2.1. PRINCIPII GENERALE ALE METODEI ICP-OES	31
2.2. CARACTERISTICI DE PERFORMANȚĂ ALE ICP-OES	32
2.3. SISTEMUL DE INTRODUCERE A PROBELOR PENTRU ICP-OES	33
2.3.1. Nebulizatorul	33
2.3.2. Generatorul de hidruri (HG-ICP-OES)	35
2.3.3. Camera de pulverizare	37
2.3.4. Tubul de drenaj	38
2.4. GENERAREA EMISIEI	38
2.4.1. Torțe utilizate pentru ICP-OES	38
2.4.2. Generatorul de radiofrecvență	39
2.5. INTERFERENȚE ÎN ICP-OES	40
2.6. PREGATIREA PROBELOR SI STANDARDELOR	40

2.7. INTRODUCEREA PROBELOR	41
2.8. CONDIȚII DE OPERARE	42
2.9. SELECTAREA LUNGIMII DE UNDĂ	44
2.10. MĂSURAREA EMISIEI	45
2.11. CALIBRAREA INSTRUMENTULUI	46
2.12. CORECȚIA PENTRU INTERFERENȚELE SPECTRALE ÎN ICP-OES	46
2.13. APLICAȚII ALE ICP-OES	47
2.14. CONCLUZII	47
CAPITOLUL 3 PARAMETRI DE PERFORMANȚĂ UTILIZAȚI ÎN VALIDARE	49
3.1. LIMITA DE DETECȚIE	49
3.2. LIMITA DE CUANTIFICARE	49
3.3. LINIARITATEA	50
3.4. SELECTIVITATEA	50
3.5. SENSIBILITATEA	50
3.6. PRECIZIA	50
3.7. RECUPERAREA	51
3.8. INCERTITUDINEA DE MASURARE	52
II. CONTRIBUȚII ORIGINALE	54
CAPITOLUL 4 DETALII EXPERIMENTALE PRIVITOARE LA STUDIILE EFECTUATE	54
4.1. DETALII EXPERIMENTALE PENTRU DETERMINARI SIMULTANE DE METALE PLATINICE DIN PROBE DE MEDIU PRIN METODA M1 BAZATA PE ICP-OES	54
4.1.1. Aparatura folosită la validarea metodei M1 bazată pe ICP-OES, de determinare a metalelor platinice	54
4.1.2. Reactivi folosiți la determinarea metalelor platinice	54
4.1.3. Teste experimentale efectuate pentru validarea metodelor de determinare a metalelor platinice	54
4.1.4. Prelevarea și condiționarea probelor de sol și vegetație	55
4.2. DETALII EXPERIMENTALE LA DETERMINAREA CONȚINUTULUI DE METALE DIN PLANTE MEDICINALE CRESCUTE PE SOLURI POLUATE	55
4.2.1.. Pregătirea probelor de vegetație	55
4.2.2. Pregătirea probelor de sol	56
4.2.3 Determinarea conținutului de metale din probele de sol și vegetație	56
4.3. DETALII EXPERIMENTALE IN DETERMINARILE DE ELEMENTE METALICE ÎNTR-UN AREAL AFECTAT DE ACTIVITĂȚI MINIERE	57
4.3.1. Pregătirea probelor de sediment în vederea determinării conținutului de metale	57
4.3.2. Pregătirea probelor de apă de suprafață în vederea determinării conținutului de metale	58
4.3.3. Pregătirea probelor de sol în vederea determinării conținutului de metale	58

4.3.4. Pregătirea probelor de vegetație în vederea determinării conținutului de metale	58
4.3.5. Determinarea conținutului de metale în compartimentul acvatic, sol și vegetație	58
4.4.DETALII EXPERIMENTALE PRIVIND DETERMINAREA MERCURULUI PRIN HG-ICP-OES ȘI AAS-CV	59
4.4.1. Aparatura folosită la determinarea mercurului	59
4.4.2. Reactivi utilizați la determinarea mercurului	60
4.4.3. Prelevarea și condiționarea probelor de apă și a standardelor de calibrare	60
4.4.4. Pretratarea probelor de apă și a standardelor de calibrare	60
4.4.5. Pregătirea aparaturii	61
4.5.DETALII EXPERIMENTALE PENTRU DETERMINAREA As, Se, Sb și Sn PRIN METODA HG –ICP-OES	61
4.5.1. Detalii experimentale pentru determinarea arsenului prin HG-ICP-OES	61
4.5.2. Detalii experimentale pentru determinarea stibiului prin HG-ICP-OES	62
4.5.3. Detalii experimentale pentru determinarea seleniului prin HG-ICP-OES	63
4.5.4. Detalii experimentale pentru determinarea staniului prin HG-ICP-OES	63
CAPITOLUL 5 DEZVOLTAREA METODEI (M1) DE DETERMINARE SIMULTANĂ A UNOR METALE PLATINICE PRIN TEHNICA ICP-OES CU APLICATII IN EVALUAREA PROBELOR DE SOL SI VEGETATIE DIN PROXIMITATEA DRUMURILOR NATIONALE	65
5.1.ELABORAREA UNEI METODEI (M1) BAZATE PE ICP-OES PENTRU DETERMINAREA DE Ir, Pd, Pt ,Rh si Ru	65
5.2. PARAMETRI ANALITICI PENTRU M1 LA DETERMINAREA DE Ir	66
5.2.1. Metoda de determinare Ir prin USN-ICP-OES	66
5.3. PARAMETRI ANALITICI PENTRU M1 LA DETERMINAREA DE Pd	69
5.3.1. Metoda de determinare Pd prin USN-ICP-OES	69
5.4. PARAMETRI ANALITICI PENTRU M1 LA DETERMINAREA DE Pt	72
5.4.1. Metoda de determinare Pt prin USN-ICP-OES	72
5.5. PARAMETRI ANALITICI PENTRU M1 LA DETERMINAREA DE Rh	75
5.5.1. Metoda de determinare Rh prin ICP-OES	75
5.5.2. Metoda de determinare Rh prin USN-ICP-OES	77
5.6. PARAMETRI ANALITICI PENTRU M1 LA DETERMINAREA DE Ru	80
5.6.1. Metoda de determinare Ru prin USN-ICP-OES	80
5.7. CONCLUZII PRIVIND DETERMINAREA METALELOR PLATINICE PRIN ICP-OES	85
5.8. APLICAREA METODEI M1 PENTRU DETERMINARI DE METALE PLATINICE DIN PROBE DE SOL ȘI VEGETAȚIE	86
5.9 CONCLUZII PRIVIND DETERMINAREA METALELOR PLATINICE DIN PROBE DE MEDIU	94

CAPITOLUL 6 DETERMINAREA VARIATIEI IN TIMP A CONȚINUTULUI DE METALE PRIN TEHNICA ICP-OES DIN PLANTE MEDICINALE CULTIVATE PE SOLURI IMBOGATITE CU METALE	95
6.1. PREZENTAREA PLANTEI <i>Salvia officinalis</i>	95
6.1.1. Activitățile farmacologice ale Salviei	96
6.1.2. Studii toxicologice	97
6.2. PREZENTAREA PLANTEI <i>Ocimum basilicum</i>	97
6.3. DETERMINAREA CONȚINUTULUI DE METALE DIN <i>Salvia officinalis</i>	98
6.3.1. Determinarea conținutului de metale în frunzele salviei	101
6.3.2. Determinarea conținutului de metale în rădăcina și tulpina salviei	107
6.3.3. Factori de acumulare a metalelor grele în salvie	110
6.3.4. Concluzii privind acumularea metalelor în salvie	112
6.4. DETERMINAREA CONȚINUTULUI DE METALE DIN <i>Ocimum basilicum</i>	112
6.4.1. Concentrația de metale în sol	114
6.4.2. Concentrația de metale în diferite părți ale plantei	115
6.4.3. Concentrația de metale în frunzele busuiocului	118
6.4.4. Factorii de acumulare a metalelor grele în busuioc	120
6.4.5. Concluzii privind acumularea metalelor în busuioc	122
CAPITOLUL 7 CERCETARI PRIVIND EVALUAREA CONCENTRATIEI POLUANȚILOR METALICI DINTR-UN AREAL AFECTAT DE ACTIVITĂȚI MINIERE UTILIZAND METODA ICP-OES	124
7.1. DETERMINAREA CONȚINUTULUI DE METALE DIN APA SI SEDIMENTE	124
7.1.1. Legislația referitoare la calitatea apei de suprafață și a sedimentului	124
7.1.2. Evaluarea gradului de contaminare cu metale a sedimentului	128
7.1.3. Repartiția metalelor în sistemul apa de suprafață - sediment	137
7.2. DETERMINAREA CONȚINUTULUI DE METALE DIN SOL SI VEGETATIE	142
7.2.1. Determinarea conținutului de metale în probele de sol	143
7.2.2. Teste de mobilitate a metalelor în probele de sol	147
7.2.3. Conținut de metale în vegetația limitrofă zonei miniere Certej	153
7.2.4. Indici de biodisponibilitate pentru metale din sol	159
7.2.5. Concluzii	166
CAPITOLUL 8 EXPERIMENTE ORIGINALE PENTRU DETERMINAREA MERCURULUI PRIN HG-ICP-OES VS. SPECTROMETRIE DE ABSORBȚIE ATOMICĂ CU VAPORI RECI (AAS-CV)	169
8.1.COMPARAȚIE ÎNTRE METODELE PENTRU DETERMINAREA MERCURULUI PRIN HG-ICP-OES ȘI AAS- CV	169
8.2. APLICAȚII ALE METODEI HG-ICP-OES PENTRU DETERMINAREA MERCURULUI PE PROBE REALE	173

CAPITOLUL 9	
ELABORAREA UNOR METODE (M2-M5) DE DETERMINARE A As, Se, Sb și Sn PRIN METODA HG-ICP-OES	175
9.1. DETERMINAREA PARAMETRILOR DE PERFORMANȚĂ ANALITICĂ PENTRU ARSEN PRIN HG-ICP-OES (M2)	175
9.2. DETERMINAREA PARAMETRILOR DE PERFORMANȚĂ ANALITICĂ PENTRU STIBIU PRIN HG-ICP-OES (M3)	178
9.3. DETERMINAREA PARAMETRILOR DE PERFORMANȚĂ ANALITICĂ PENTRU SELENIU PRIN HG-ICP-OES (M4)	181
9.4. DETERMINAREA PARAMETRILOR DE PERFORMANȚĂ ANALITICĂ PENTRU STANIU PRIN HG-ICP-OES (M5)	184
CONCLUZII FINALE	192
ANEXE	
A.1. ARTICOLE PUBLICATE PE PARCURSUL TEZEI DE DOCTORAT	197
A.2. COMUNICĂRI ȘTIINȚIFICE PE PARCURSUL TEZEI DE DOCTORAT	198
BIBLIOGRAFIE	199
LUCRĂRI PUBLICATE ÎN EXTENSO	211

MULȚUMIRI

În elaborarea acestei teze m-am bucurat de colaborarea unor specialiști cu calități profesionale și umane de excepție, cărora doresc să le mulțumesc.

Doresc să exprim recunoștința, respectul și mulțumirile mele doamnei Prof. Dr. Ing. **Eleonora-Mihaela Ungureanu** de la Departamentul de Chimie Anorganică, Chimie Fizică și Electrochimie, Facultatea de Chimie Aplicată și Știința Materialelor, Universitatea Politehnică din București, pentru răbdarea cu care m-a susținut pe parcursul anilor de studii doctorale, pentru competența profesională și calitățile umane deosebite, cu care m-a îndrumat pe tot parcursul elaborării tezei de doctorat.

Mulțumesc în mod deosebit colegei mele, doamna Dr. Ing. **Gabriela-Geanina Vasile** din cadrul INCD ECOIND, pentru sprijinul profesional acordat în toată perioada doctoratului cât și pentru ajutorul pe care mi l-a oferit în elaborarea tezei de doctorat.

Mulțumesc în mod deosebit și conducerii INCD-ECOIND, doamnei Dr. **Luoana Florentina Pascu**, director general INCD ECOIND și domnului Dr. **Chim. Blaziu Carol Lehr**, director științific al INCD-ECOIND, care m-au inspirat prin curajul, profesionalismul, puterea de muncă și modalitatea de a face față greutăților și obstacolelor întâmpinate, atât pe plan profesional cât și personal, pentru înțelegerea și sprijinul acordat pe parcursul elaborării tezei de doctorat.

Mulțumesc în mod deosebit colegei de la INCD-ECOIND doamna Dr. Ing. **Luisa-Roxana Popescu**, datorită căreia m-am înscris la doctorat și care mi-a recomandat-o pe doamna Prof. Dr. Ing. Eleonora-Mihaela Ungureanu pentru a mă coordona în elaborarea tezei, mulțumesc pentru sprijinul și ajutorul acordat de fiecare dată când am avut nevoie.

Mulțumesc foarte mult membrilor comisiei de doctorat, Prof. Dr. Chim. **Elena Diacu**, Dr. Ing. **Raluca Isopescu** de la care am învățat multe noțiuni necesare în activitatea de cercetare, Prof. Dr. Ing. **Gabriela Stanciu** și președintelui comisiei de doctorat Prof. Dr. Ing. **Vasile LAVRIC**. Mulțumesc pentru frumoasa colaborare colegilor de la INCD-ECOIND: Dr. Chim. **Lidia Kim**, Dr. Biochim. **Ștefania Gheorghe**, Chim. **Marius Simion**, Biol. **Ioana Ionescu** și colegelor de la Facultatea de Chimie din Universitatea București: Dr. Chim. **Dana Popa** și Dr. Chim. **Mihaela Buleandă**, Mulțumesc în mod special colegilor Dr. Ing. **George Buică**, Dr. Ing. **Magdalena-Rodica Bujduveanu**, Drd. Farmacist **Adina Ioana Oancea** pentru ajutorul, profesional, răbdarea și prietenia lor, precum și pentru colaborarea științifică fructuoasă.

Mulțumesc colegilor de la INCD-ECOIND, doamnei Dr. Chim. **Jana Petre**, doamnei Chim. **Roxana-Elena Scutariu** și tehn. **Ioana Slave** pentru sprijinul, și încurajările de care au dat dovadă în a mă susține pentru a finaliza teza.

Mulțumesc părinților mei, pentru ajutorul, susținerea, sfaturile și răbdarea cu care m-au îndrumat încă din anii facultății cât și pentru ajutorul acordat în îngrijirea fetiței mele.

Mulțumesc soțului meu, George-Dan Dinu pentru susținerea și înțelegerea de care a dat dovadă, pentru ajutorul acordat în creșterea fetiței noastre cât și pentru că m-a iertat atunci când nu i-am acordat atenția cuvenită, pe parcursul elaborării tezei de doctorat.

Mulțumesc fiicei mele, Natalia-Maria Dinu, care a crescut odată cu teza mea de doctorat pentru înțelegerea pe care a avut-o atunci când nu am putut să fiu lângă ea pe parcursul elaborării tezei de doctorat.

Mulțumesc călduros domnilor profesori și cercetători care au acceptat să fie referenți ai tezei mele de doctorat, pentru solitudinea cu care au analizat lucrarea mea, tuturor celor care în mod direct sau indirect au contribuit la finalizarea acestei lucrări.

Autoarea

INTRODUCERE

Metalele grele existente în apă, sol, sediment și vegetație au devenit o problemă globală ca urmare a creșterii activității industriale din ultimele decenii. Din cauza toxicității, a caracteristicilor lor cumulative și non-biodegradabile, metalele grele sunt potențial periculoase pentru ecosistemele terestre și acvatice și, prin urmare, pentru viața oamenilor și animalelor. Degradarea solurilor ca urmare a exploatărilor miniere pentru extracția carbunelui, metalelor prețioase și datorită exploatărilor de tip balastiere este cea mai gravă formă de poluare deoarece are loc distrugerea solului pe suprafețe întinse [1,2].

Exploatățile miniere reprezintă zone de risc potențial de poluare cu metale toxice asupra mediului, atât prin deversarea accidentală a apelor de mină, ape acide cu conținut ridicat de metale, cât și prin depozitele de deșeuri miniere, unde pot exista infiltrații către pânza subterană și/sau apa de suprafață. Chiar și în situația în care exploatarea miniera este închisă de multa vreme, poluarea cu metale poate continua. Astfel, în cazul unei exploatare miniere închise, apele de ploaie sau zăpada continua să spele galeriile de mină abandonate și haldele de depozitare a deșeurilor miniere, vârsându-se ulterior în râul cel mai apropiat. Datorită acidității acestor ape și conținutului ridicat de metale toxice (As, Cd, Cr, Cu, Mn), atât solul, apa de suprafață cât și sedimentele sunt puternic contaminate și lipsite de organisme acvatice [3].

Studiul aprofundat al factorilor de mediu din arealele limitrofe unor exploatare miniere poate semnala prezența unor impurificatori toxici peste limitele maxim admise de legislația în vigoare, poate avertiza populația din zonă de pericolul utilizării, spre exemplu a apei subterane contaminate, poate susține un punct de plecare pentru o decontaminare ulterioară a zonei. Un astfel de studiu poate de asemenea să estimeze gradul de extindere a zonei poluate, precum și compartimentele de mediu afectate, apa de suprafață, apa subterană, sol, sediment, vegetație.

Metalele grele se împart în două categorii de bază: esențiale și neesențiale. Metalele esențiale sau micronutrienții, cum ar fi cromul (Cr), cobaltul (Co), cuprul (Cu), manganul (Mn), molibdenul (Mo), fierul (Fe), seleniul (Se) și zincul (Zn), sunt necesare pentru funcționarea optimă a proceselor biologice și biochimice din organisme (inclusiv oameni) care includ reacțiile redox și formarea de pigmenți și enzime. Metalele neesențiale cum ar fi arsenul (As), cadmiul (Cd), mercurul (Hg) și plumbul (Pb) nu au nici o funcție biologică cunoscută. Metalele esențiale, la concentrații crescute pot avea efecte toxice asupra speciilor și ecosistemelor. La fel ca majoritatea poluanților organici, nici metalele grele nu sunt, de obicei, îndepărtate prin procese naturale [4].

Metalele Paladiu (Pd), Platina (Pt), Rodiu (Rh), Ruteniu (Ru), Iridiu (Ir) și Osmiu (Os) sunt cunoscute sub denumirea de grupul elementelor platinice (PGEs) sau grupul metalelor platinice (PGMs). Aceste elemente sunt clasificate, alături de aur și argint, ca metale nobile sau metale prețioase ceea ce evidențiază valoarea ridicată a acestor elemente. Metalele platinice se găsesc în natură în cantități mici, cel mai abundent este platina și cel mai puțin abundent este ruteniu.

Datorită proprietăților lor (rezistență la coroziune, punct de topire ridicat, rezistență mecanică, ductilitate) metalele platinice, sunt utilizate în mare parte ca și convertoare catalitice, dar și în industria sticlei, a petrolului, în electricitate și electronică și la fabricarea bijuteriilor. Metalele platinice sunt utilizate și în medicină pentru tratamentul cancerului (complexul cisplatina $\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2$ este un cunoscut medicament anticancer), cât și pentru prepararea fiolelor dentare.

În ultimul deceniu, concentrația de metale platinice din probele de mediu cum ar fi sol, apa de suprafață, sedimente și vegetație a crescut semnificativ, principala sursă de contaminare cu aceste metale platinice fiind convertoarele catalitice (componente ale automobilelor montate în sistemul de evacuare al gazelor și care au în componență un catalizator al cărui rol este acela de a transforma gazele poluante pe care le produce mașina: transformă monoxidul de carbon, oxizii de azot și hidrocarburile în compuși mai puțin periculoși cum ar fi apa, dioxidul de carbon și azotul). Catalizatorii care conțin metale platinice se folosesc în special la autovehicule, dar pot fi utilizați

și în industrie ca și catalizatori staționari de exemplu pentru oxidarea amoniacului. Principalele surse ale emisiei metalelor platinice în Europa: provin din catalizatori 50,4%, bijuterii 24,7%, industria electrică 6%, industria chimică 4,8%, industria sticlei 4,6%, industria uleiului 2,6% și din alte surse 6,8% [5].

Activitatea antropogenă a determinat o creștere a concentrației PGE din sol, în special în zonele cu trafic intens, fapt dovedit de o serie de studii realizate la nivel internațional [6]. Rezultatele determinării PGE în probele prelevate din zone situate în apropierea șoselelor / autostrăzilor indică o scădere a concentrației metalelor platinice odată cu creșterea distanței față de șosele / autostrăzi.

Concentrații crescute de metale platinice au fost găsite în diferite probe de apă (apă de ploaie, ape subterane, ape de suprafață, sedimente marine), aceste concentrații putând fi cauzate de emisia gazelor de eșapament. Concentrații mari de platină au fost găsite și în apropierea minelor, în special a celor care extrag minereuri de nichel.

Datorită faptului că PGE sunt emise în principal în formă metalică, ele prezintă toxicitate scăzută. Unele dintre ele sunt transformate într-o formă solubilă, devin biodisponibile și astfel devin periculoase atât pentru floră cât și pentru faună.

Teza de doctorat aduce contribuții originale prin evaluarea unor zone poluate în urma activităților din industriile miniere și de transporturi și a potențialului de transfer al poluanților metalici în ecosisteme printr-un studiu aprofundat al compartimentelor de mediu (apa de suprafață, sedimente, sol și vegetație) de pe un sector de râu și afluenții acestuia, din vecinătatea unei zone de exploatare minieră cât și privind conținutul de metale platinice din probe de sol și vegetație prelevate din vecinătatea drumurilor cu trafic intens. De asemenea s-a realizat și un studiu de determinare a conținutului de metale din plante medicinale (*Salvia Officinalis* și *Ocimum Basilicum*) crescute pe soluri poluate artificial pentru a observa acumularea în timp a metalelor în diferite părți ale plantelor. În această teză de doctorat au fost elaborate 5 metode originale de determinare a metalelor platinice și a metalelor care pot genera hidruri din probe de mediu bazate pe tehnica ICP-OES și HG-ICP-OES și s-a realizat optimizarea acestor metode.

Teza de doctorat conține 9 capitole și este structurată în două părți: CERCETARE BIBLIOGRAFICĂ și CONTRIBUȚII ORIGINALE.

CERCETAREA BIBLIOGRAFICĂ cuprinde 3 capitole:

Capitol 1. Elemente de risc datorate prezenței metalelor în mediu (apă, sol, sediment și vegetație)

Capitol 2. Caracteristici principale ale metodei spectrometriei de emisie optică cu plasma cuplată inductiv (ICP-OES) și respectiv prin generare de hidrură

Capitol 3. Parametrii de performanță analitici utilizați în validarea metodelor

CONTRIBUȚIILE ORIGINALE cuprind studiile legate de caracterizarea zonei de exploatare minieră, dezvoltarea de noi metode de determinare a metalelor platinice și determinarea acestor metale din probe de mediu (sol și vegetație), elaborarea și optimizarea metodelor de determinare a As, Se, Sb și Sn prin tehnica spectrometriei de emisie optică cu plasmă cuplată inductiv cu generare de hidrură (HG-ICP-OES)

Capitol 4. Detalii experimentale privitoare la studiile efectuate

Capitol 5. Dezvoltarea de noi metode de determinare simultană a unor metale platinice prin tehnica ICP-OES cu aplicații în evaluarea probelor de sol și vegetație din proximitatea drumurilor naționale.

Capitol 6. Determinarea variației în timp a conținutului de metale prin tehnica ICP-OES din plante medicinale crescute pe soluri îmbogățite cu metale

Capitol 7. Cercetări privind evaluarea concentrației poluanților metalici dintr-un areal afectat de activități miniere utilizând metoda ICP-OES

Capitol 8. Experimente originale pentru determinarea mercurului prin HG-ICP-OES și spectrometrie de absorbție atomică cu vapori reci (AAS-CV)

Capitol 9. Elaborarea unor metode de determinare a As, Se, Sb și Sn prin metoda HG-ICP-OES.

Teza de doctorat se încheie cu concluziile generale, cu contribuțiile originale și cu perspectivele de dezvoltare ulterioară

Sunt anexate articolele publicate pe parcursul tezei de doctorat, precum și comunicările științifice, referințele bibliografice și lucrările publicate în perioada stagiului de doctorat (în extenso).

CONTRIBUȚII ORIGINALE

CAPITOLUL 4

DETALII EXPERIMENTALE PRIVITOARE LA STUDIILE EFECTUATE

4.1. DETALII EXPERIMENTALE PENTRU DETERMINĂRI SIMULTANE DE METALE PLATINICE DIN PROBE DE MEDIU PRIN METODA M1 BAZATĂ PE ICP-OES

4.1.1. Aparatura folosită la validarea metodei M1 bazată pe ICP-OES, de determinare a metalelor platinice

Echipamentele utilizate sunt:

- Spectrometru de emisie optică cu plasmă cuplat inductiv, Optima 5300 DV, producător Perkin Elmer, cu detecție simultană a metalelor
- Nebulizator ultrasonic USN U600 AT+, producător Cetac Tedelyne
- Sistem de apă ultrapură Millipore Simplicity, Merck
- Cuptor cu microunde Milestone Ethos Up cu 15 vase de Teflon și control al temperaturii și al presiunii interne

4.1.3. Teste experimentale efectuate pentru validarea metodelor de determinare a metalelor platinice

Testele experimentale aplicate în cadrul validării metodelor de determinare Ir, Pd, Pt, Rh și Ru au constat în determinarea limitei de detecție, limitei de cuantificare, repetabilității, preciziei intermediare, acurateții, recuperării și liniarității, precum și în estimarea incertitudinii de măsurare.

4.2. DETALII EXPERIMENTALE LA DETERMINAREA CONȚINUTULUI DE METALE DIN PLANTE MEDICINALE CULTIVATE PE SOLURI ÎMBOGĂȚITE CU METALE

4.2.1. Pregătirea probelor de vegetație

Semințele celor două plante (*Salvia officinalis* și *Ocimum basilicum*) au fost cultivate în laborator, fiecare în câte 2 ghivece diferite (o probă de sol martor și o probă de sol poluată cu metale). Înainte de plantare a fost determinată concentrația de metale din semințele celor două specii de plante medicinale.

Solul pe care s-au plantat semințele s-a obținut prin amestecul a 75% sol de grădină cu 25% substrat de flori, și a fost analizat înainte și după ce a avut loc omogenizarea cu substratul. Apoi a fost separat în câte două ghivece pentru fiecare tip de plantă (salvie, busuioc), constituind proba martor.

În alte două ghivece s-au cultivat semințele de salvie și busuioc pe același amestec de sol, care însă a fost îmbogățit cu următoarele metale: cobalt, crom, cadmiu, cupru, nichel, plumb și zinc în concentrații de 5mg/kg Cd și Ni, 10 mg/kg Co și Cr, 15 mg/kg Cu, 100 mg/kg Zn și respectiv 200 mg/kg Pb, care reprezintă solul poluat. Concentrațiile de adaos au fost stabilite astfel încât să se replice în laborator condițiile solului poluat din zona Certej, sol poluat de activitate minieră.

Toate părțile plantelor (rădăcina, frunze, tulpina și flori) au fost lăsate să se usuce la temperatura camerei timp de 2-3 săptămâni, apoi au fost fin măcinate și cântărite (0,5g-1g) în vederea determinării conținutului de metale. Fiecare eșantion de probă a fost mineralizat cu 10 ml acid azotic și 2 ml apă oxigenată, reactivi de calitate ultrapură. Paharele Berzelius au fost acoperite cu sticlă de ceas, realizându-se inițial o digestie la temperatura camerei timp de 24 ore pentru distrugerea materiei organice (mineralizare la rece). După mineralizarea la rece s-a efectuat digestia în cuptor cu microunde până când lichidul rămas a devenit limpede. Probele au fost filtrate și aduse la balon cotat de 25 mL, reziduul a fost spălat cu apă ultrapură și apa rezultată a fost colectată în balonul cotat.

4.3. DETALII EXPERIMENTALE ÎN DETERMINĂRILE DE ELEMENTE METALICE ÎNTR-UN AREAL AFECTAT DE ACTIVITĂȚI MINIERE

Probele de apă au fost colectate în recipiente de polietilenă, atât pentru determinarea conținutului total de metale, cât și pentru spălarea sedimentului. Acesta a fost recoltat din aceleași puncte cu probele de apă.

Recoltarea probelor de sediment s-a realizat de la adâncimi de 0-5 cm folosindu-se un prelevator pentru ape puțin adânci tip Van Veen (Wagtech); probele au fost introduse în recipiente de polipropilenă care au fost spălate în prealabil cu acid clorhidric diluat. Probele au fost transportate în laboratorul de încercări în cutii frigorifice și păstrate la 4°C până în momentul analizei.

În vederea evaluării poluării solului au fost stabilite 11 puncte de prelevare, care au fost amplasate reprezentativ în toate zonele învecinate obiectivelor supuse analizei și din care au fost prelevate 22 probe de sol pe două adâncimi: 0-10 cm și 30-40 cm. De asemenea, au fost prelevate și probe de sol - martor (0-10 cm și 30-40 cm) dintr-un profil deschis într-o zonă considerată a fi neafectată de activitățile desfășurate pe amplasamentul supus analizei. Prelevarea s-a efectuat cu sonda de prelevare sol Buerkle.

Probele de vegetație au fost prelevate din imediata vecinătate a punctului de prelevare a solului, urmărindu-se să se recolteze diverse specii (frunze; plante cu rădăcina, tulpină și frunze; scoarța de copac; muguri). Toată vegetația (cu excepția scoarței de copac și a unei specii de iarbă uscată) a fost tânără, proaspăt răsărită. Probele recoltate au fost depozitate în pungi de plastic. La primirea probelor în laborator, vegetația a fost sortată și eșantionată, separarea pe specii făcându-se cu sprijinul a 2 specialiști în botanică din INCD-ECOIND.

4.4. DETALII EXPERIMENTALE PRIVIND DETERMINAREA MERCURULUI PRIN HG-ICP-OES ȘI AAS-CV

4.4.3. Prelevarea și condiționarea probelor de apă și a standardelor de calibrare

Deoarece vaporii de mercur pot difuza prin diferite materiale plastice, la prelevarea mercurului s-au folosit doar recipiente de sticlă sau tuburi de FEP (perfluoroetilenă-propilenă).

Apele de robinet, apele de izvor și cele uzate au fost colectate în sticle borosilicate. Toată sticlăria folosită la determinarea mercurului a fost spălată și lăsată peste noapte în acid azotic 10% și apoi clătită cu apă ultrapură. Probele au fost conservate cu dicromat de potasiu/acid azotic pentru metoda A, iar pentru metodele B și C cu 0,5 mL HCl și bromură de potasiu/bromat de potasiu cu cel puțin 24 ore înainte de determinare.

CAPITOLUL 5

DEZVOLTAREA DE NOI METODE DE DETERMINARE SIMULTANĂ A UNOR METALE PLATINICE PRIN TEHNICA ICP-OES CU APLICAȚII ÎN EVALUAREA PROBELOR DE SOL ȘI VEGETAȚIE DIN PROXIMITATEA DRUMURILOR NAȚIONALE

5.1. ELABORAREA UNEI METODE BAZATE PE ICP-OES PENTRU DETERMINAREA DE Ir, Pd, Pt, Rh și Ru

Metodele de determinare a metalelor platinice (PGEs) Ir, Pd, Pt, Rh și Ru s-au realizat prin ICP-OES astfel:

-cu nebulizator ultrasonic cuplat la spectrometru de emisie atomică cu plasmă cuplată inductiv (pentru concentrații de ordinul $\mu\text{g/L}$)

-direct în plasmă (pentru concentrații de ordinul mg/L).

Astfel, testele experimentale s-au realizat pe domeniul de concentrații $10\div 50 \mu\text{g/L}$ folosind metoda USN-ICP-OES, integrând semnalul obținut atât după arie cât și după înălțimea picului, și pe domeniul de concentrații $0,1 \div 0,5 \text{ mg/L}$ folosind metoda ICP-OES. S-au testat toate lungimile de undă specifice fiecărui element (Tabel 5.1), selectându-se doar acelea la care caracteristicile de performanță au prezentat valori corespunzătoare pentru metoda de determinare prin ICP-OES.

Tabel 5.1. Lungimi de undă specifice fiecărui element platinic

Metal	Lungime de undă	Metal	Lungime de undă	Metal	Lungime de undă
Ir	205,222 nm	Pd	324,270 nm	Pt	193,700 nm
Ir	224,268 nm	Pd	248,892 nm	Rh	343,489 nm
Ir	208,882 nm	Pt	265,945 nm	Rh	233,477 nm
Ir	237,277 nm	Pt	274,423 nm	Ru	240,272 nm
Pd	340,458 nm	Pt	299,797 nm	Ru	349,894 nm
Pd	363,470 nm	Pt	204,937 nm	Ru	279,535 nm

Tabel 5.7. Valorile parametrilor de performanță pentru metale platinice pentru concentrații de 10 ÷ 50 µg/L, integrare după aria picului

Metal λ, nm	LOD µg/L	LOQ µg/L	Acuratețe µg/L	RSDr ^{*a} %	RSD _{Ri} ^{*b} %	Uex ^{*c} %	Recuperare %	Liniaritate ^{*d} (R ^{*e})
Ir 224,268	1,36	4,50	0,6 ÷ 6,8/30 1,8 ÷ 4,2/50	2,89	4,91	7,21	83,3 ÷ 95,5	(R=0,9993) PG1/10=0,09 <5,35
Ir 208,882	1,5	5,00	2,1 ÷ 1,7/30 2,9 ÷ 4,4/50	1,92	4,90	12,2	91,3 ÷ 107	(R=0,9988) PG1/10=0,04 <5,35
Pd 248,892	1,20	4,00	2,2 ÷ 3,9/30 1,9 ÷ 5,9/50	2,56	3,35	13,3	81,2 ÷ 105	(R=0,9996) PG10/1=1,41 <5,35
Rh 343,489	0,60	2,00	0,6 ÷ 0,9/30 0,3 ÷ 3,6/50	3,48	5,84	7,44	98,8 ÷ 105	(R=0,9999) PG1/10=0,06 <5,35
Ru 349,894	0,72	2,40	1,3 ÷ 6,4/30 1,7 ÷ 12/50	2,26	3,26	11,2	75,7 ÷ 96,6	(R=0,9999) PG10/1=4,76 <5,35
Ru 240,272	0,31	1,00	3,0 ÷ 8,0/30 6,3 ÷ 14/50	2,72	3,92	9,97	71,9 ÷ 88,3	(R=0,9999) PG10/1=5,19 <5,35

*^aRepetabilitate; *^bPrecizie intermediară; *^cIncertitudine de măsurare; *^dLiniaritate (PG-raportul dispersilor) ;

*^eCoefficient de corelație

5.8. APLICAREA METODEI M1 PENTRU DETERMINĂRI DE METALE PLATINICE DIN PROBE DE SOL ȘI VEGETAȚIE

Determinările de metale platinice din probele de sol (praf de șosea) și vegetație s-au realizat prin ICP-OES și ICP-MS (Bruker). S-a observat că atât conținutul de iridiu, ruteniu cât și cel de platină se situează sub limita de cuantificare a metodei aplicate (50 µg/kg la Ir, 10 µg/kg la Ru, respectiv 90 µg/kg la Pt), în timp ce concentrațiile de rodium sunt mici, sub 20 µg/kg, atât în praf cât și în vegetație (Tabele 5.11 și 5.12).

Concentrațiile de Pd sunt de ordinul sute de micrograme pe kg substanță uscată în sol și de ordinul zeci-sute de micrograme pe kg substanță uscată (su) în vegetație, prelucrările statistice ale rezultatelor obținute fiind prezentate în Tabelul 5.13, respectiv Tabelul 5.14.

Tabel 5.13 Rezultatele determinărilor de PGEs în probe de sol comparativ cu date de literatură (mg/kg su)

Element	Ir	Pd	Pt	Rh	Ru
Concentrații în praf – zone studiate					
Valoare medie	<0,05	0,496	<0,09	0,008	<0,01
Valoare minima	<0,05	0,309	<0,09	0,003 (<0,005)	<0,01
Valoare maxima	<0,05	0,794	<0,09	0,014	<0,01
Abatere standard	-	0,127	-	0,002 (<0,005)	-
Crusta terestră– valori de referință					
Fersman [101]	0,01	0,05	0,2	0,01	0,05
Vinogradov [102]	0,001	0,01	0,005	0,001	0,005
Greenwood [103]	0,001	0,015	0,001 – 0,005	0,0001	0,0001
Linde [104]	0,001	0,015	0,005	0,001	0,001

Tabel 5.13- Rezultatele determinărilor de PGEs în probe de sol comparativ cu date de literatură (mg/kg su)-continuare

Element	Ir	Pd	Pt	Rh	Ru
Concentrații în praf – alte zone studiate					
Valoare medie Moscova [106]	0,0039	0,0708	0,158	0,0179	0,0016
Valoare minimă Moscova	0,0016	0,0077	0,0124	0,0027	0,0007
Valoare maximă Moscova	0,0062	0,2253	0,3566	0,0545	0,0022
Valoare medie UK [107]	-	0,0093	0,070	-	-
Valoare medie Israel [108]	-	-	1,230	0,381	-
Valoare medie Madrid [109]	-	0,317	-	0,074	-
Valoare maximă Madrid	-	2,25	-	0,182	-
Valoare medie Viena [110]	-	0,20 -1,23	0,21-1,45	-	-

CAPITOLUL 6

DETERMINAREA VARIAȚIEI ÎN TIMP A CONȚINUTULUI DE METALE PRIN TEHNICA ICP-OES DIN PLANTE MEDICINALE CULTIVATE PE SOLURI ÎMBOGĂȚITE CU METALE

6.3. DETERMINAREA CONȚINUTULUI DE METALE DIN *Salvia officinalis*

6.3.3 Factori de acumulare a metalelor grele în salvie

Pentru a evalua capacitatea salviei de a acumula metale din sol și de a le transloca de la rădăcină către partea aeriană a plantei, au fost calculați următorii coeficienți: coeficientul de transfer (TC), factorul de translocare (TF) și factorul de îmbogățire (EF).

Coeficientul de transfer (TC) (sau factorul de bioacumulare) este definit ca raportul dintre concentrația de metale din rădăcină și conținutul acestora în sol (mg/kg) [141]. Aceasta oferă informații despre capacitatea plantei de a acumula metalele din sol.

TC >1: Planta acumulează metale

TC <1: Planta nu absoarbe metale [147].

Factorul de translocație (TF) se calculează ca raportul dintre concentrația de metal din partea aeriană superioară a plantei și cea din rădăcini [141].

TF >1: planta translocă metalele de la rădăcină la partea de la suprafața a plantei.

Factorul de îmbogățire (EF) poate fi utilizat pentru a evalua nivelul poluării solului (gradul de contaminare a solului) și acumularea de metale în plantele care cresc pe solul contaminat raportat la solul și plantele crescute pe solul martor [148]. Este raportul dintre concentrația de metal din solul contaminat și concentrația de metal din solul necontaminat (concentrația de metal din planta cultivate pe solul contaminat și concentrația de metal din planta cultivate pe solul necontaminat).

EF >1 indică o disponibilitate și o distribuție mai mare a metalelor în solul contaminat și, prin urmare, creșterea acumulării de metale în speciile de plante cultivate pe solul contaminat în raport cu valorile lor de referință.

Coeficienții de transfer (TC) calculați ca și concentrația de metal în rădăcina plantei raportată la concentrația metalului în solul poluat și de control sunt mai mici decât unu (Fig. 6.20) pentru toate metalele cu excepția cadmiului (a cărui valoare este 1,45 în proba martor și 3,54 în

cea poluată) și plumbului (în proba poluată atinge valoarea de 1,67). Aceste valori ce depășesc valoarea unu ne indică faptul că planta este acumuloare de Cd și Pb.

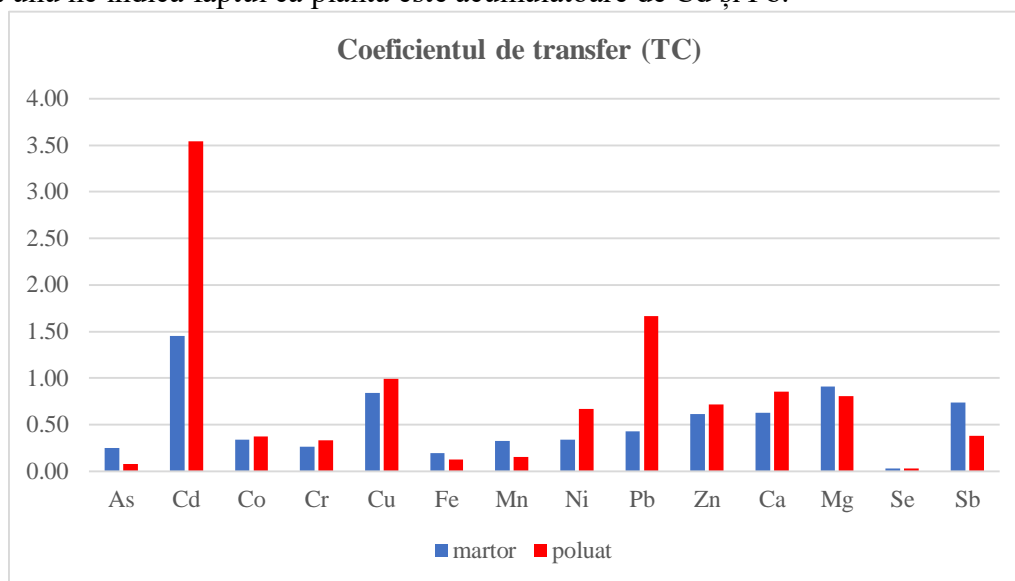


Fig.6.20 TC pentru salvia martor și poluat

Valorile factorului de îmbogățire (EF) pentru sol, rădăcina, tulpina și frunzele salviei recoltată în octombrie sunt reprezentați în Fig. 6.23. Se observă o îmbogățire maximă pentru Pb în rădăcină (19,02), pentru Co în tulpină (10) și pentru cadmiu în rădăcină (9,66). Deși valoarea EF pentru plumb este foarte mare în rădăcină, valoarea acestui element în frunze este relativ mică (1,46) dar situată peste 1 ceea ce indică o acumulare a plumbului în frunze. De menționat că frunzele de salvie sunt cele mai utilizate părți în scopuri alimentare și terapeutice din această plantă.

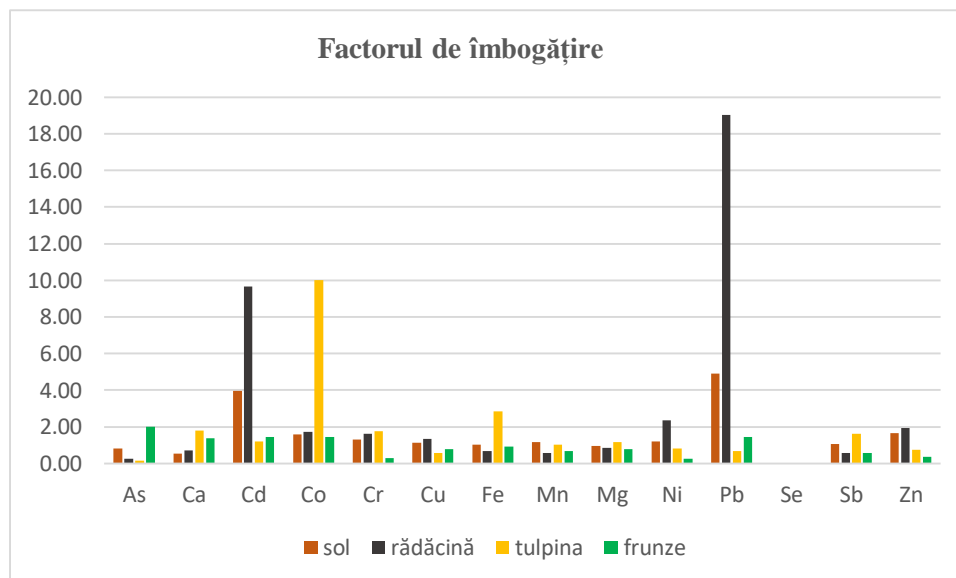


Fig.6.23 EF pentru salvie

6.4. DETERMINAREA CONȚINUTULUI DE METALE DIN *Ocimum basilicum*

Scopul acestui studiu a fost de a evalua efectele ecotoxicității unor metale grele asupra creșterii plantelor și acumulării de metale în busuiocul cultivat pe soluri nepoluate și poluate. Planta aromatică de busuioc a fost evaluată într-un experiment de laborator utilizând sol

contaminat cu Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb și Zn, similar celui din zona minieră Certej. S-a studiat acumularea acestor metale în sol și în diferite părți ale plantelor, fiind efectuate diferite corelații. Coeficienții de transfer / factorii de bioacumulare, factorii de translocare, factorii de îmbogățire și indicii de acumulare au fost de asemenea calculați pentru a evalua capacitatea plantelor de a acumula metalele în scopuri de fitoremediere.

Busuiocul cultivat pe solul de control a avut o dezvoltare mai lentă decât busuiocul din solul poluat. Astfel, deși condițiile ambientale au fost similare, înălțimea plantei cultivate în solul poluat (42 ± 5 cm) a fost dublă față de cea a busuiocului din solul de control (20 ± 4 cm), planta crescută pe solul poluat fiind, de asemenea, mai viguroasă. Lungimea frunzelor de busuioc cultivate pe solul de control a variat de la 2 la 5 cm, în timp ce frunzele de busuioc din solul poluat cu metale au fost cuprinse între 4 și 9 cm. Mai mult, culoarea frunzelor de busuioc plantate în solul poluat a fost intensificată (verde mai închis) comparative cu frunzele probei de control, ceea ce indică un proces activ de fotosinteză. De asemenea, trebuie remarcat faptul că busuiocul din solul poluat a înflorit în septembrie în timp ce cel cultivat pe solul nepoluat nu a înflorit) și după maturarea plantei floarea a fost recoltată în luna octombrie.

6.4.1 Concentrația de metale în sol

Conținutul de metale din probele de sol martor și poluat a fost determinat înainte de cultivarea busuiocului (martie) și după recoltare (în octombrie) (Tabelul 6.7). Concentrațiile totale de Cd, Co, Cu, Pb și Zn nu au fost foarte diferite în probele de sol de control din martie și octombrie. În schimb, concentrațiile de Cr și Ni au fost de aproximativ trei respectiv, de două ori mai mici la începutul studiului decât în luna octombrie.

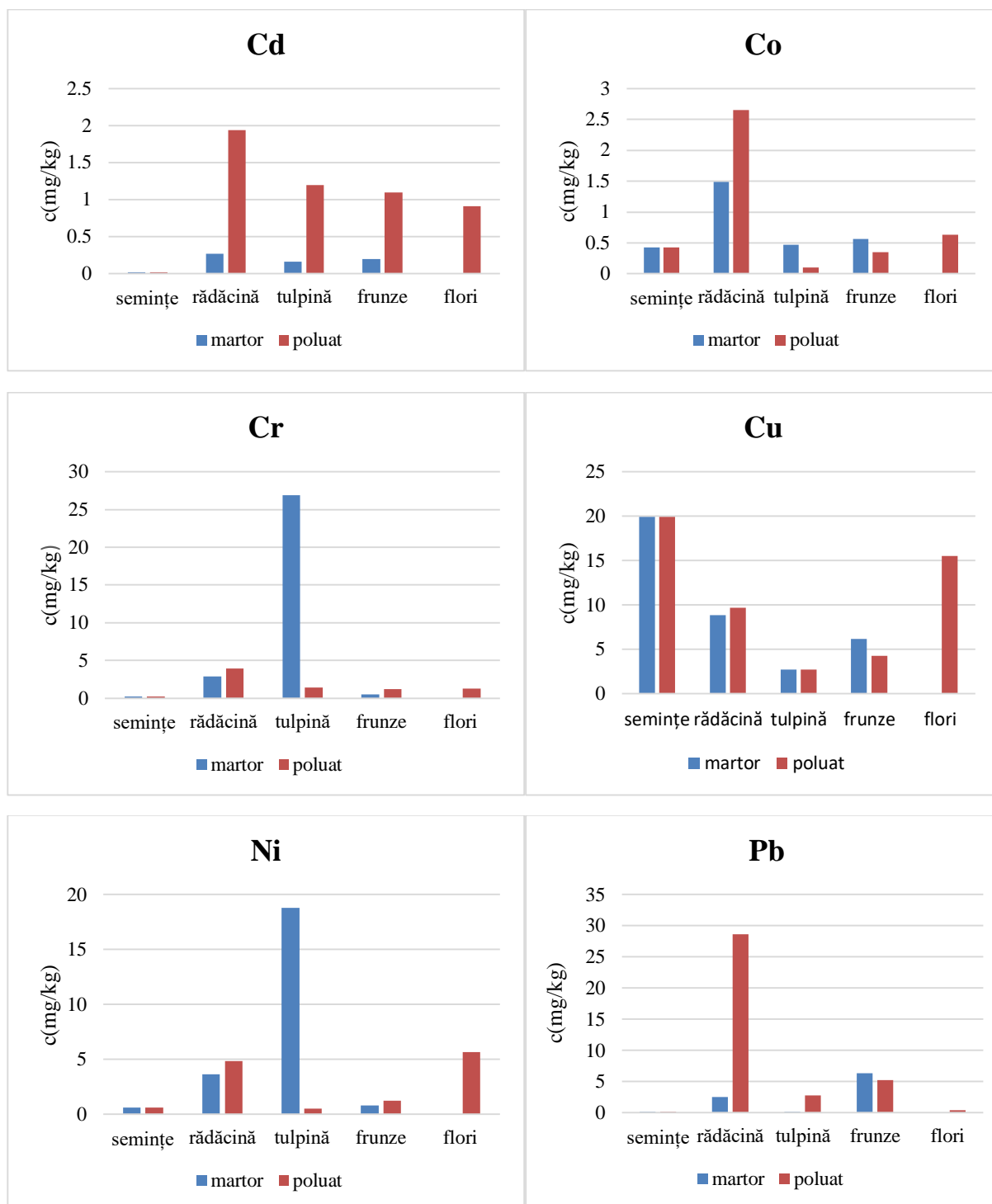
Tabel 6.7 Concentrația metalelor (media \pm deviația standard) în solul de control și în solul poluat

Element	Sol martor (mg/kg)		Sol poluat (mg/kg)		t test		Metal adăugat (mg/kg)
	Martie	Octombrie	Martie	Octombrie	Martie	Octombrie	
Cd	0.43 ± 0.03	0.34 ± 0.01	8.20 ± 0.57	4.97 ± 0.21	*	*	5
Co	7.85 ± 0.06	8.22 ± 0.03	25.90 ± 0.11	19.30 ± 0.11	**	**	10
Cr	54.30 ± 0.28	17.50 ± 0.06	73.00 ± 0.23	27.70 ± 0.20	**	**	10
Cu	18.50 ± 0.14	18.80 ± 0.28	48.40 ± 0.71	29.10 ± 0.28	**	**	15
Ni	33.20 ± 0.42	17.50 ± 0.42	51.00 ± 1.13	27.00 ± 0.85	*	*	5
Pb	10.20 ± 0.28	13.70 ± 0.28	407.00 ± 4.24	280.00 ± 5.66	**	**	350
Zn	74.30 ± 0.71	78.10 ± 0.71	207.00 ± 2.83	175.00 ± 2.83	**	**	100

* $P < 0.05$, ** $P < 0.01$

6.4.2 Concentrația de metale în diferite părți ale plantei

Acumularea de metale studiate în rădăcină, tulpină, frunze și flori de busuioc a fost evaluată în luna octombrie. Semințele au fost analizate înainte de plantare, în luna martie. Rădăcinile busuiocului poluat au acumulat cel mai mult din fiecare metal studiat comparative cu planta corespunzătoare cultivată în solul de control (Fig. 6.24). Conținutul de Cd, Pb și Zn din tulpină și concentrațiile de Cd, Cr, Ni și Zn în frunzele busuiocului crescut pe solul poluat au fost mai mari decât cele obținute pentru probele de control (Fig. 6.24). Analiza statistică a arătat aceste diferențe semnificative.



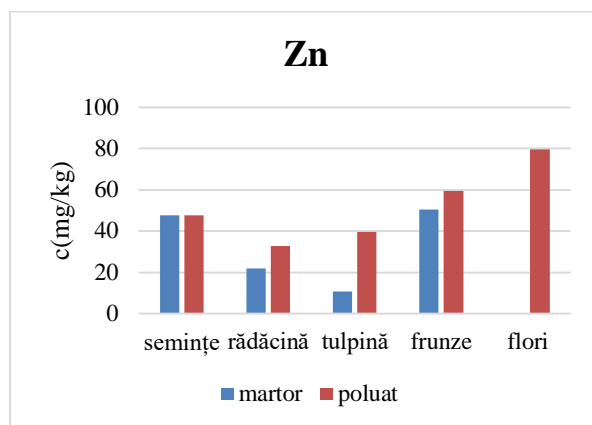


Fig. 6.24. Concentrația metalelor în diferite părți ale busuiocului în probe martor și poluate

Există diferențe semnificative din punct de vedere statistic între diferitele părți ale plantei în busuiocul poluat, cu câteva excepții, în special pentru cadmiu, așa cum se poate observa în Tabelul 6.8.

Tabel 6.8. Diferențele în diferite părți ale plantelor pentru metalele grele

		Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Rădăcina - tulpină	Martor	ns	**	**	**	*	*	**
	Poluat	**	**	**	**	*	**	ns
Rădăcină - frunze	Martor	ns	**	**	*	**	**	*
	Poluat	ns	**	**	**	*	**	*
Tulpină - frunze	Martor	ns	**	**	*	*	**	*
	Poluat	ns	**	*	*	**	**	**

ns: $P > 0.05$, *: $P < 0.05$, **: $P < 0.01$

Analiza diferitelor părți ale plantei este importantă atunci când se estimează gradul de absorbție al metalului și mobilitatea elementelor din plantă. Absorbția și acumularea de metale în diferite părți ale plantei sunt influențate în mod semnificativ de concentrația de metal din sol și de distribuția metalelor în țesuturile vegetale, fiind un indicator pentru evaluarea potențialului plantelor în remedierea siturilor contaminate.

6.4.4 Factorii de acumulare a metalelor grele în busuioc

Concentrațiile de metal detectate în sol și diferite părți ale busuiocului au fost utilizate pentru a calcula coeficientul de transfer, factorul de translocare, factorul de îmbogățire și indicele de geoacumulare. Toți coeficienții de transfer calculați ca și concentrația de metal în rădăcina plantei raportată la concentrația metalului în sol sunt mai mici decât unu (Fig. 6.26), variind între 0,10 pentru Pb în probele poluate și 0,79 pentru Cd în probele de control.

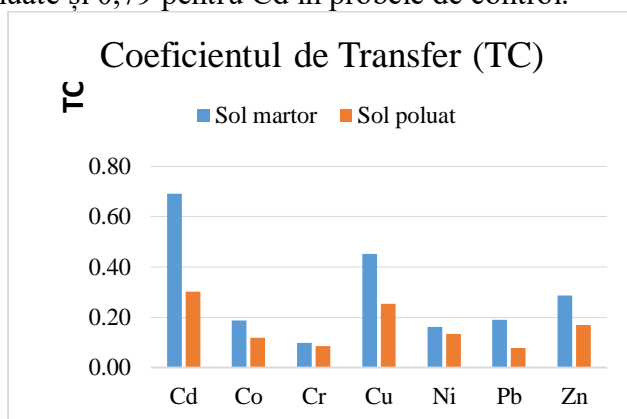


Figure 6.26. Coeficientul de transfer al metalelor de la sol la rădăcina de busuioc

Factorul de translocație a fost calculat ca raport între concentrația totală de metal în tulpină, frunze sau flori și conținutul de metal din rădăcini (Fig. 6.27).

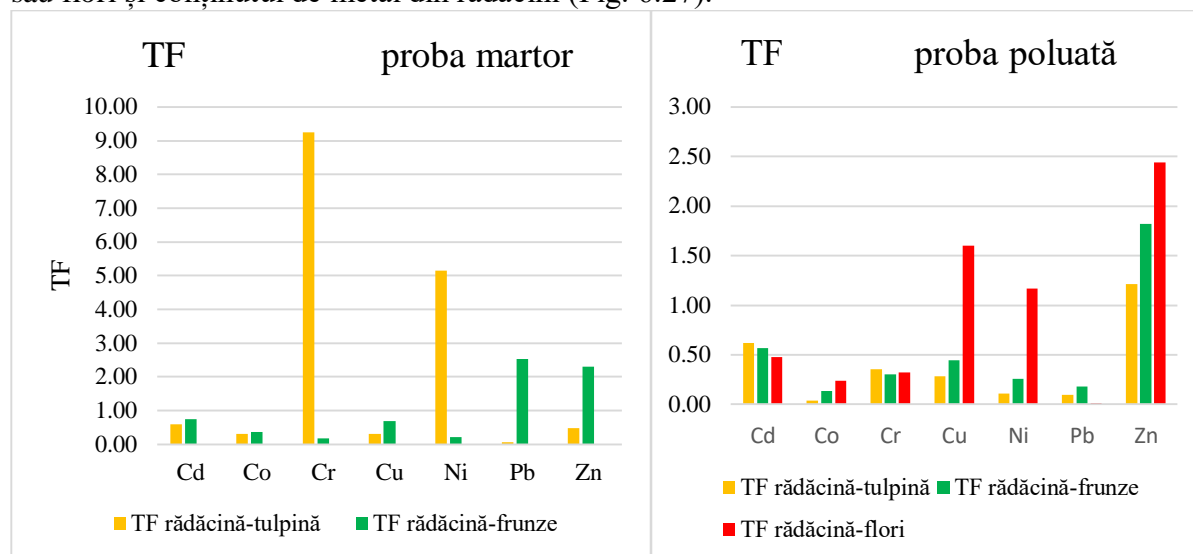


Fig. 6.27. Factorul de translocare de la rădăcină la părțile aeriene ale plantei

Translocarea de la rădăcini la tulpină este semnificativă pentru Cr și Ni în cazul solului necontaminat, în timp ce o valoare TF mai mare decât unu s-a obținut numai pentru Zn pentru solul îmbogățit cu metale grele. În ceea ce privește translocarea de la rădăcina la frunze, au fost găsite valori ale $TF > 1$ pentru Pb și Zn pentru solul de control și pentru Zn în cazul solului contaminat. Factorul de transfer de la floare la rădăcina poate fi calculat numai pentru solul contaminat: $Zn > Cu > Ni > Cd > Cr > Co > Pb$. Rezultă că plantele sunt indicatori buni ai calității solului, monitorizând concentrațiile de metal din țesuturile vegetale indicând prezența și gradul de poluare a mediului.

Coeficientul de transfer din sol la plantă este influențat de diferiți factori, cum ar fi absorbția restrictivă a rădăcinilor, translocarea de la rădăcină la părțile aeriene ale plantei sau biodisponibilitatea metalelor [140]. Coeficienții de transfer au fost mai mici decât unu, ceea ce indică faptul că busuiocul nu a acumulat metale în rădăcină. Factorii de bioacumulare în rădăcină din solul de control au valori mai ridicate comparativ cu solul îmbogățit ceea ce ar putea fi un motiv pentru care plantele de control au fost mai puțin dezvoltate. Așa cum s-a menționat deja mai sus, s-au obținut valori TF mai mari de 1 în cazul probelor de control pentru Cr și Ni (tulpină/rădăcină) și pentru Pb și Zn (frunze/rădăcină), și în cazul probelor poluate pentru Zn (tulpină/rădăcină și frunze/rădăcină) și pentru Zn, Cu și Ni (flori/rădăcină).

6.4.5 Concluzii privind acumularea metalelor în busuioc

Biomonitorizarea plantelor este un instrument accesibil și valoros pentru studiul efectului diferiților poluanți, cum ar fi metalele grele. Astfel, simularea, într-un experiment de laborator, a creșterii busuiocului pe un sol contaminat similar cu solul poluat de activitățile miniere a arătat că acumularea de metale în organele plantelor a fost diferită: Cd, Co, Cr și Pb au fost acumulate în rădăcini; Cu, Ni și Zn în flori. În rădăcină Cr și Pb depășesc nivelurile toxice. De asemenea, aportul de metale grele depinde de stadiul de dezvoltare a plantelor, astfel că Cd, Cr și Pb au fost acumulate mai mult în frunzele plantelor mature. Având în vedere că, conținutul de Cd și Pb a fost mai mare decât limitele admise ale OMS și CE în plante sau suplimentele alimentare, nu este sigură consumarea plantei cultivate pe acest tip de sol contaminat.

CAPITOLUL 7

CERCETARI PRIVIND EVALUAREA CONCENTRAȚIEI POLUANȚILOR METALICI ÎNTR-UN AREAL AFECTAT DE ACTIVITĂȚI MINIERE UTILIZÂND METODA ICP-OES

7.1. DETERMINAREA CONȚINUTULUI DE METALE DIN APĂ ȘI SEDIMENTE

Obiectivul acestei cercetări a fost un studiu aprofundat al compartimentelor de mediu (apa de suprafață, sedimente, sol și vegetație) de pe un sector de râu și afluenții acestuia, din vecinătatea zonei de exploatare minieră și a haldelor de steril din Valea Certejului, Deva, jud. Hunedoara, în scopul evidențierii punctelor cu grad ridicat de poluare.

Astfel, s-a monitorizat conținutul de metale (As, Ag, Cr, Co, Hg, Ni, Sb, Mo, V, Ti, Te și W) în probele de sedimente, apă de suprafață și vegetație din pârâul Baiaga și afluenții acestuia de pe Valea Certejului, precum și conținutul unor metale grele din soluri poluate de exploatarea minieră. De asemenea, în cadrul studiului s-a realizat un model de distribuție a metalelor pe diverse compartimente de mediu (apă de suprafață, sedimente, sol, vegetație), urmărind transferul metalelor între aceste compartimente.

Pentru evaluarea gradului de poluare cu metale grele a sedimentelor s-au utilizat 5 parametri: factorul de contaminare (CF), indicele de geo-acumulare (I_{geo}), indicele de risc ecologic și indicele de încărcare a poluării (PLI), indice de biodisponibilitate (IBio).

În vederea realizării obiectivelor propuse, s-a realizat o campanie de prelevare în care s-au recoltat 10 probe de sediment și 10 probe de apă de suprafață din arealul care face obiectul studiului – Bazinul hidrografic Certej (jud. Hunedoara).

În cele ce urmează se observă clasificarea sedimentelor utilizând indicii de geoacumulare calculați și prezentați în Tabelul 7.17, clasificare în care s-a luat în considerare valorile I_{geo} pentru cele 7 metale luate în studiu (Tabelul 7.18).

Tabelul 7.18. Clasa de calitate conformă indicilor de geoacumulare

Sediment	I_{geo}	Sediment	I_{geo}	Sediment	I_{geo}	Sediment	I_{geo}	Sediment	I_{geo}
Sd₁	4	Sd₃	6	Sd₅	4	Sd₇	5	Sd₉	6
Sd₂	4	Sd₃	5	Sd₆	5	Sd₈	5	Sd₁₀	4

În Tabelul 7.19 sunt prezentați factorii de risc ecologic calculați pentru fiecare sediment și cele 7 metale luate în studiu, factori utilizați la estimarea a 3 indicatori de poluare, și anume: coeficient de poluare (CH), indice de risc ecologic (RI) și indice de încărcare a poluării (PLI) (indicatori care sunt prezentați în Tabelul 7.20).

Tabelul 7.19. Factorii de risc ecologic pe metal / sediment

Nr.crt	Indicator	Factor de risc ecologic EF									
		Sd₁	Sd₂	Sd₃	Sd₄	Sd₅	Sd₆	Sd₇	Sd₈	Sd₉	Sd₁₀
1	As	188	108	1210	413	204	404	323	238	531	124
2	Cr	0.62	1.1	3.24	1.08	2.64	0.66	5.5	1.3	3.1	2.8
3	Hg	29.2	10.8	42.8	6.8	14.8	65.2	93.2	41.2	161	99
4	Ni	9.36	3.9	11.58	3.72	53.4	4.02	66	6.7	40.3	28.4
5	Pb	2.25	1.5	15.2	2	3.2	25.1	26	11	27.5	10.8
6	Cd	690	393	3990	1305	672	1392	1260	828	1848	507
7	Cu	4.45	8.5	19	4.8	4.75	4.5	37.3	9.5	47.5	20

7.1.3 Repartiția metalelor în sistemul apa de suprafață - sediment

Deși în sedimente, **conținutul de As** total este în concentrație foarte mare ($314 \div 3497$ mg/kg su), concentrații mari decît valoarea maxim admisă în sediment de 11 pînă la 121 ori, în fracția mobilă arsenul se regăsește doar în 3 sedimente (Sd₃, Sd₄, Sd₇) concentrația fiind mai mică decît LOD la celelalte 7 probe de sediment. În apa de suprafață s-au determinat concentrații de arsen în intervalul cuprins între LOD și 1070 μg/L, cea mai ridicată valoare fiind în proba P₃. Toate probele (cu excepția probei P₃) se încadrează în clasa de calitate a III-a, având concentrații mai mici de 50 μg/L. Concentrațiile de arsen din apa de suprafață sunt relativ scăzute față de cantitățile mari de arsen din sediment și se corelează cu indicii de biodisponibilitate calculați. Spre exemplu, în sedimentul Sd₃, indicele de biodisponibilitate de 0,03% aplicat concentrației de 3497 mg/kg su indică o concentrație de 1090 μg/L, concentrație aflată în fracție mobilă și concentrație regăsită în apa de suprafață.

	Sd ₁ /P ₁	Sd ₂ /P ₂	Sd ₃ /P ₃	Sd ₄ /P ₄	Sd ₅ /P ₅	Sd ₆ /P ₆	Sd ₇ /P ₇	Sd ₈ /P ₈	Sd ₉ /P ₉	Sd ₁₀ /P ₁₀
Sed										
Apa										
I _{bio}										

Figura 7.3. Distribuția As în compartimentul acvatic*

*Legenda culorilor pentru Fig. 7.3-7.15:

Sediment	< 1mg/kg su	1÷10 mg/kg su	11÷100 mg/kg su	101÷1000 mg/kg su	>1000 mg/kg su
Apa de suprafață	Clasa 1	Clasa 2	Clasa 3	Clasa 4	Clasa 5
	> 1 μg/L	1 ÷10 μg/L	>10÷50 μg/L	>50÷100 μg/L	>100 μg/L
Indice de biodisponibilitate	0 ÷ <1%	> 1 ÷ 20%	> 20 ÷ 35%	>35 ÷ 65%	>65 ÷ 100%
Culoare					

În ceea ce privește **conținutul de Cd**, valorile determinate se situează în toate sedimentele analizate peste valoarea maxim admisă (VMA de 0,8 mg/kg su), domeniul de concentrații situându-se între 17,9 și 106 mg/kg su, depășirea fiind de 22,3 pînă la 132,5 ori mai mare. Indicii de biodisponibilitate ai Cd în sediment se încadrează în intervalul 2,8 ÷ 13,9%, ceea ce se reflectă în calitatea apei de suprafață în care se regăsește Cd în concentrații ridicate (155 ÷ 1206 μg/L), apele încadrându-se în clasa a V-a de calitate.

	Sd ₁ /P ₁	Sd ₂ /P ₂	Sd ₃ /P ₃	Sd ₄ /P ₄	Sd ₅ /P ₅	Sd ₆ /P ₆	Sd ₇ /P ₇	Sd ₈ /P ₈	Sd ₉ /P ₉	Sd ₁₀ /P ₁₀
Sed										
Apa										
I _{bio}										

Figura 7.8. Distribuția Cd în compartimentul acvatic

Conținutul de Sb se încadrează în jurul valorii de 25 mg/kg su pentru sedimentele Sd₁, Sd₂, Sd₄, Sd₅, Sd₁₀, 60 mg/kg su (Sd₇, Sd₈), cea mai ridicată concentrație înregistrându-se în Sd₃ (174 mg/kg su). Procentul de biodisponibilitate este scăzut, sub 1%, reflectat în calitatea apei de suprafață, unde conținutul de Sb este sub 10 μg/L în majoritatea probelor, excepție făcând probele P₃ și P₆, unde s-au înregistrat concentrații de Sb de 61 μg/L, respectiv 20,4 μg/L. În apa de suprafață, conținutul de Sb este nenormat. Concentrațiile se corelează cu valori ridicate de Sb în sediment, peste 100 mg/kg su și indici de biodisponibilitate mai mari de 0.1%.

	Sd ₁ /P ₁	Sd ₂ /P ₂	Sd ₃ /P ₃	Sd ₄ /P ₄	Sd ₅ /P ₅	Sd ₆ /P ₆	Sd ₇ /P ₇	Sd ₈ /P ₈	Sd ₉ /P ₉	Sd ₁₀ /P ₁₀
Sed										
Apa										
I _{bio}										

Figura 7.12. Distribuția Sb în compartimentul acvatic

7.2. DETERMINAREA CONȚINUTULUI DE METALE DIN SOL ȘI VEGETAȚIE

Probele de sol și vegetație au fost prelevate din Bazinul hidrografic Certej (jud. Hunedoara). S-au prelevat 10 probe de sol, fiecare dintre acestea pe 2 adâncimi (0-10 cm, respectiv 30-40 cm), precum și 43 de probe de vegetație.

7.2.1 Determinarea conținutului de metale în probele de sol

În Tabelul 7.22 sunt prezentate rezultatele analizelor fizico-chimice obținute pentru probele de sol prelevate din proba martor pe două adâncimi (0-10 cm și 30-40 cm) - punct prelevare situat la aproximativ 5 km pe direcție SV de Cariera Coranda

Analiza valorilor determinate pentru probele martor reflectă:

- existența unui pH acid pe ambele nivele de prelevare;
- pe primul nivel de prelevare: încadrarea indicatorilor de calitate pentru Cr și Co în valoarea normală de referință, conf. Ordinului MAPPM nr. 756/1997 și depășirea pragului de alertă pentru indicatorul de calitate Pb pentru soluri cu folosințe sensibile;
- pe adâncimea 30-40 cm: indicatorii de calitate Co, Mn și Zn se situează sub valoarea normală de referință. Toți ceilalți indicatori de calitate investigați se situează sub pragul de alertă pentru soluri cu folosințe sensibile.

Valorile obținute pe cele două nivele de prelevare pentru pH-ul solurilor, sulfati și pentru indicatorul de calitate Fe s-au comparat cu valorile obținute în profilul de referință (martor), iar valorile obținute pentru restul indicatorilor de calitate s-au comparat pe ambele nivelele de recoltare cu valorile normate de Ord. MAPPM nr. 756/1997, pentru soluri cu "folosințe sensibile".

Tabelul 7.22 - Rezultatele analizelor fizico-chimice pentru PROBA MARTOR

Indicator	MARTOR			Valori de referință pentru soluri cu folosințe sensibile (Ordinul MAPPM 756/1997)		
	UM	SM/1	SM/2	Valoare normală (VN) (mg/kg _{su})	Prag de alertă (PA) (mg/kg _{su})	Prag de intervenție (PI) (mg/kg _{su})
pH	unit. pH	4,81	4,68	-	-	-
umiditate	%	2,71	2,46	-	-	-
Cd	mg/kg su	1,27	1,19	1	3	5
Cr tot	mg/kg su	29,07	32,16	30	100	300
Co	mg/kg su	8,74	8,87	15	30	50
Cu	mg/kg su	70,48	68,74	20	100	200
Fe	mg/kg su	11584	11046	-	-	-
Mn	mg/kg su	1044	871	900	1500	2500
Ni	mg/kg su	26,23	29,75	20	75	150
Pb	mg/kg su	52,65	48,80	20	50	100
Zn	mg/kg su	105,8	98,12	100	300	600
As	mg/kg su	7,69	6,59	5	15	25
Sulfati	mg/kg su	803	766	-	2000	10000

Humus	%	0,71	0,68	-	-	-
Hg	mg/kg su	0,59	0,23	0,1	1	2

7.2.3 Conținut de metale în vegetația limitrofă zonei miniere Certej

În probele de vegetație s-au determinat 14 elemente metalice și anume: Al, As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Se și Zn, metale pentru care s-au găsit în literatură indicații despre conținutul lor admis în plante. S-a recoltat vegetație din 6 puncte limitrofe ariei poluate de activitatea minieră și o probă martor, situată la 5 km pe direcție SV de carieră. Din fiecare locație s-au selectat mai multe probe astfel încât, în total, au fost analizate 40 de probe de vegetație, incluzând diferite tipuri de frunze, plante, muguri și scoarța de copac. Recoltarea a fost făcută primavara timpuriu, când vegetația era în perioada de înmugurire. S-au făcut corelații între probele de sol și cele de plante pentru următoarele metale Cd, Cr, Cu, Ni, Pb și Zn

7.2.4. Indici de biodisponibilitate pentru metale din sol

Calitatea solului a fost evaluată folosind indici de poluare și de biodisponibilitate în scopul evidențierii posibilei poluări generate de o zonă minieră dezafectată din Certej, Județul Hunedoara. S-au studiat metalele Cd, Cr, Cu, Ni, Pb și Zn în formă totală și mobilă și s-a corelat cu conținutul regăsit în vegetația recoltată din aceleași puncte. S-a evidențiat o mobilitate ridicată pentru Ni, Pb și Zn, respectiv mobilitate moderată pentru Cd.

Factorul de contaminare (C_d), care însumează factorii individuali de contaminare, este 24,4 în cazul în care se utilizează ca valoare de referință valoarea normală din sol, respectiv 31,9 când se utilizează ca valoare de referință valoarea normală din crusta terestră.

7.2.4.1. Factori de contaminare

Tabel 7.47. Factori de contaminare calculați prin raportare la crusta terestră

	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
C_i	1,25	27,2	61,9	84,6	224	369
C_n crustă*	0,15	102	60,0	84,0	14,0	70,0
$C_{f c}$	8,33	0,27	1,03	1,01	16,0	5,27
$C_d = \Sigma C_{f c}$	31,9		$mC_d = C_d/6$		5,32	

C_n crustă* [186]

7.2.4.2 Factorul de îmbogățire

În calculul factorului de îmbogățire s-au utilizat valorile de referință din crusta terestră, normalizarea făcându-se față de conținutul de fier. S-au calculat factorii pentru toate probele recoltate și s-au calculat atât valoarea medie pentru fiecare element cât și abaterea standard. În tabelul 7.49 sunt prezentați factorii de îmbogățire (valoare minimă, maximă, medie, abatere standard).

Tabel 7.49. Factorul de îmbogățire (EF)

		Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
EF	Min	1.37	0.16	0.65	0.18	3.93	3.37
	Max	182	1.86	15.1	19.0	163	75.6
	Mean	47.8	6.22	2.98	2.90	55.9	15.6
	SD	45.6	0.57	3.86	5.51	58.3	19.4

Cele mai ridicate valori ale EF s-au înregistrat la Cd și Pb. În ceea ce privește conținutul de Cd, 45% din probe se situează în clasa *îmbogățire extrem de mare* ($EF > 40$), 30 % fiind incluse în domeniul *îmbogățire foarte mare* ($20 < EF < 40$), valoarea medie a tuturor factorilor fiind situată peste valoare maximă de 40. Indicii EF cu valori foarte ridicate se găsesc în solurile S2, S3, S4, S5 și S10. Cea mai mare valoare s-a înregistrat în proba S10 (primul nivel), unde EF este 182.

Pentru Pb, 40% din probe se situează în clasa *îmbogățire extrem de mare*, câte 20% situându-se în clasele *îmbogățire moderată sau îmbogățire semnificativă până la foarte înaltă*. Probele care au înregistrat valori ridicate ale factorului EF sunt S2, S3, S5 și S10. Valoarea medie a EF pentru toate probele de sol se situează în cazul Pb peste valoarea maximă de 40, corespunzătoare unei *îmbogățiri extrem de mari* (55,9). Cele mai ridicate valori s-au determinat în probele de sol S3, respectiv S5 (valori mai mari de 150).

7.2.4.4. Indicele de biodisponibilitate

În probele S1 indicele de biodisponibilitate I_{bio} este foarte mare pentru metalele Cd, Cu, Ni și Zn ($> 70\%$), chiar dacă pH-ul solului se situează în domeniu neutru, ceea ce implică levigarea acestor metale către vegetație și apa subterană (Tabel 7.51). De menționat faptul că la un procent I_{bio} de 45% în cazul plumbului, datorită conținutului ridicat de metal în formă pseudo-totală, fracția mobilă depășește valoarea pragului de alertă pentru terenuri cu folosință mai puțin sensibilă. Celelalte conținuturi de metale în formă mobile, cu excepția plumbului, se situează în jurul valorii normale din sol.

În cazul probelor S2 cu pH acid ($pH = 4$), deși valorile de Pb depășesc pragul de intervenție, conținutul mobil ($I_{bio} = 5 \div 15\%$) este scăzut, situându-se în jurul valorii normale. Celelalte metale în formă mobilă nu depășesc valorile concentrațiilor normale în sol.

În cazul probelor S3, care sunt extrem de poluate și prezintă pH în domeniu acid ($pH = 3.6$), fracția mobilă se situează peste pragul de intervenție în cazul Pb și Ni, chiar dacă I_{bio} este în domeniul $15 \div 30\%$. Cd este biodisponibil în procent de 60% însă valorile obținute se situează sub pragul de alertă.

În probele S4 ($pH = 5.7$) conținuturile de metale totale fie sunt scăzute (Cr, Cu, Ni și Zn) fie procentul de biodisponibilitate este scăzut (Pb, Cd) ceea ce face ca valorile fracției mobile să se situeze în domeniul normal de concentrație.

Pentru probele S5 ($pH = 3.6$) se înregistrează procente scăzute de biodisponibilitate ($2 \div 38\%$), astfel încât toate valorile mobile (cu excepția Pb în stratul de adâncime unde depășește pragul de alertă) sunt mai mici decât valorile normale.

Probele S6 (pH neutru) prezintă procente de biodisponibilitate foarte ridicate ($30\% \div 77\%$) însă conținuturile reduse de metale în concentrație pseudo-totală duc la conținuturi în formă mobilă sub valorile normale.

Situație similară cu S6 se întâlnește la probele S7, S8 și S9, acestea având însă pH în domeniul acid (S7, $pH = 3.7$, S8, $pH = 5.5$ respectiv $pH = 5.2$ în S9).

În cazul probelor S10, deși pH-ul este neutru, datorită conținuturilor foarte ridicate de metale și totodată datorită procentelor de biodisponibilitate situate în domeniul $22 \div 77\%$, metalele mobile Cd (prima adâncime), Cu, Pb și Zn se situează peste valoarea pragului de intervenție, reprezentând un pericol atât pentru vegetație cât și pentru poluarea apei subterane și de suprafață.

Valorile de metale în fracție mobilă înregistrate în proba martor ($pH = 4.8$) se situează sub sau în jurul valorii normale.

Asa cum s-a menționat în studiul nostru anterior [190], în care s-a investigat calitatea vegetației recoltate primavara timpuriu din arealul studiat al zonei Certej, cantități importante de Cd, Ni, Pb și Zn au fost detectate în probele de vegetație. Astfel, atât în frunze cât și în rădăcini s-au acumulat metale peste valorile normale în vegetație pentru Ni (70% din probele recoltate), corelat fie cu indici de I_{bio} ridicați sau cu pH-ul acid. Un procent scăzut de 19% din probele de vegetație a prezentat valori de Pb peste limita maxim admisă, în ciuda conținutului foarte mare de plumb în

sol, însă corelat cu relativa mobilitate scăzută a acestui metal. S-a constatat o acumulare de Pb în timp în scoarta unor copaci (*Carpinus betulus*).

În ceea ce privește conținutul de Cr și Cu, în toate cele 36 de probe de vegetație recoltate acestea se încadrează în domeniul normal de concentrație, fie datorită conținutului total scăzut (Cr, Cu), fie datorită mobilității scăzute (Cu).

Un procent scăzut de 11% din probele de vegetație conțin cantități de Cd peste valoarea maxim admisă atât în frunze cât și în scoartă (*Carpinus betulus*). În ceea ce privește conținutul de zinc, 25% din probele de vegetație conțin Zn peste valoarea superioară a concentrației admise, conținut regăsit în radacină, scoartă, frunze. Cele mai ridicate concentrații se regăsesc în vegetația recoltată din punctele S3 și S10 ceea ce este în corelație atât cu conținutul ridicat de zinc și cu procentul de I_{bio} ridicat.

CAPITOLUL 8

EXPERIMENTE ORIGINALE PENTRU DETERMINAREA MERCURULUI PRIN HG-ICP-OES ȘI SPECTROMETRIE DE ABSORBȚIE ATOMICĂ CU VAPORI RECI (AAS- CV)

8.1. COMPARATIE INTRE METODELE PENTRU DETERMINAREA MERCURULUI PRIN HG-ICP-OES ȘI AAS- CV

Mercurul a fost determinat din probe de apă, la concentrații foarte scăzute ($\mu\text{g/L}$) prin două tehnici diferite: spectrometria de absorbție atomică cu vapori reci (CV-AAS) și spectrometria de emisie optică cu plasmă cuplată inductiv cu generare de hidruri (HG-ICP-OES).

Mercurul monovalent sau divalent și compușii organo-mercurici sunt transformați în mercur divalent prin oxidare cu bromat-bromură ($\text{KBrO}_3\text{-KBr}$) sau un amestec de permanganat de potasiu (KMnO_4) și peroxodisulfat de potasiu ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$).

Pentru detecția mercurului prin tehnica HG-ICP-OES s-a realizat pretratarea probelor (atât pentru standardele de calibrare cât și pentru probele de apă) prin două moduri:

- cu un amestec de acizi și oxidanți (acid sulfuric, acid azotic, permanganate de potasiu, bicromat de potasiu și peroxodisulfat de potasiu) și încălzire pe o baie ultrasonică – metoda A
- cu acid clorhidric și soluție de bromat-bromură – metoda B. Pentru reducerea mercurului s-a folosit soluție de borohidru de sodiu (NaBH_4) 0,3 % în soluție de hidroxid de sodiu (NaOH) 0,5%.

Pentru determinarea mercurului folosind tehnica CV-AAS, pretratarea probelor s-a realizat folosind doar acid clorhidric și soluție de bromat-bromură. În acest caz agentul de reducere a fost clorura de staniu (SnCl_2) de concentrație 10% – metoda C.

Coeficienții de variație (Hg - 0.84% pentru metoda A ; 1.45% - pentru metoda B și 1.25% - pentru metoda C) sunt fiecare mai mici de 3%, incluzând metodele testate în categoria metodelor analitice bune [193,194]. Pentru un nivel de concentrație de 10 $\mu\text{g/L}$ procentul de recuperare trebuie să fie situat în 60-115 % [195]. Pentru determinarea mercurului prin cele trei metode rezultatele experimentale au fost situate în intervalul 92,8%-104,3%. Limitele de detecție și limitele de cuantificare pentru metodele A și C permit determinarea mercurului din probe de apă potabilă și apă minerală la concentrațiile admise de legislația în vigoare. Rezultatele pentru limita de detecție, limita de cuantificare, repetabilitatea, precizia și recuperarea pentru metodele A, B și C sunt prezentate în Tabelul 8.5.

Tabel 8.5. Parametrii de performanță pentru Hg (Metoda A, B, C)

Parametrii de performanță	Metoda A	Metoda B	Metoda C
LOD and LOQ	LOD = 0.10 µg/L LOQ = 0.38 µg/L	LOD = 0.21 µg/L LOQ = 0.29 µg/L	LOD = 0.04µg/L LOQ = 0.12 µg/L
Repetabilitate, precizie	X=8.821 µg/L s=0.285 µg/L r=0.806 µg/L RSDr= 3.23%	X= 5.36 µg/L s= 0.19 µg/L r= 0.54 µg/L RSDr= 3.57%	X= 6.01 µg/L s= 0.10 µg/L r= 0.27 µg/L RSDr= 1.62%
Recuperare $\bar{x}_f \pm s_{xf}$, µg/L η_m	6 µg/L 6.70 ± 0.130 µg/L 92.8 %	5 µg/L 5.326 ± 0.094 µg/L 104.3. %	5 µg/L 4.937 ± 0.218 µg/L 96.7%

CAPITOLUL 9

ELABORAREA UNOR METODE (M2-M5) DE DETERMINARE A As, Se, Sb și Sn PRIN METODA HG –ICP-OES

9.1. DETERMINAREA PARAMETRILOR DE PERFORMANȚĂ ANALITICĂ PENTRU ARSEN PRIN HG –ICP-OES (M2)

Determinarea arsenului din probe de apă s-a realizat prin spectrometrie de emisie optică cuplată cu generatorul de hidruri (HG-ICP-OES). În cazul arsenului ionii As^{5+} sunt reduși la ioni As^{3+} prin tratare cu 5 mL 5% KI și 5% acid ascorbic timp de 45 minute la temperatura camerei. Pentru generarea hidrurii de arsen s-au utilizat două tipuri de soluții proaspăt preparate: soluția purtătoare de HCl 10% și soluția de reducere 0,2% $NaBH_4$ în 0,05% NaOH.

Arsenul a fost determinat la 3 lungimi de undă: 193,696 nm, 197,197 nm și 188,979 nm. În urma calculării parametrilor de performanță ai arsenului din apa potabilă s-a constatat că la lungimea de undă 188,979 nm s-a obținut cea mai scăzută limită de detecție, motiv pentru care parametrii de performanță s-au prezentat doar pentru această lungime de undă, în timp ce pentru celelalte două lungimi de undă s-au prezentat doar valorile finale.

Tabel 9.2. Parametrii de performanță ai metodei validate intern pentru arsen la cele 3 lungimi de undă

Parametru statistic	As 193,696	As 197,197	As 188,979
Limita de detecție , LOD (µg/L)	0,12	0,33	0,09
Limita de determinare LOQ (µg/L)	0,40	1,08	0,29
Coeficientul de corelație, R	0,9995	0,999	0,9995
Abaterea standard a metodei, s_{x0}	0,19	0,30	0,15
Recuperare	100,98÷103,74	100,48÷102,39	98,43÷102,04
Abaterea standard procentuală a repetabilității, RSDr %	1,87	2,03	1,02
Coeficientul de variație	1,77	2,77	1,39
Panta dreptei de regresie (sensibilitatea) µg/L	764	461,17	587,96

Din datele rezumate în Tabelul 9.2 se observă că cele mai bune caracteristici de performanță (limita de detecție, limita de cuantificare, abaterea standard a metodei și coeficientul de variație) sunt realizate la lungimea de undă 188,979 nm. Metoda validată pentru determinarea cantitativă a arsenului din apa potabilă, utilizând spectrometria de emisie optică cu plasma cuplată inductiv cu generarea de hidruri este specifică și selectivă, liniară, precisă, având limitele de detecție și de cuantificare adecvate scopului urmărit [198].

III. CONCLUZII FINALE

Teza de doctorat *IDENTIFICAREA UNOR CARACTERISTICI ALE SOLURILOR, VEGETAȚIEI ȘI APELOR PRIN METODE FIZICO-CHIMICE* aduce contribuții originale legate de caracterizarea compartimentelor de mediu (apa de suprafață, sedimente, sol și vegetație) de pe un sector de râu și afluenții acestuia, precum și din vecinătatea unei zone de exploatare minieră. În această teză de doctorat au fost dezvoltate 5 metode noi de determinare a metalelor din probe de mediu: o metoda (M1) pentru metalele platinice Ir, Pd, Pt, Rh, Ru pe baza spectrometriei de emisie optică cu plasma cuplată inductiv și 4 metode (M2-M5) pe baza spectrometriei de emisie optică cu plasmă cuplată inductiv cu generare de hidruri (HG-ICP-OES) pentru elemente care pot genera hidruri (As, Se, Sb și Sn).

Direcțiile de cercetare abordate au vizat:

1. Elaborarea unei metode originale bazate pe ICP-OES pentru determinări simultane de metale platinice din probe de mediu și aplicarea acestei metode pe probe reale de sol și vegetație.
2. Determinarea variației în timp a conținutului de metale prin tehnica ICP-OES din plante medicinale crescute pe soluri poluate artificial.
3. Cercetări privind prezența elementelor metalice într-un areal afectat de activități miniere prin tehnica ICP-OES.
4. Experimente pentru determinarea mercurului prin tehnica HG-ICP-OES și spectrometrie de absorbție atomică cu vapori reci (AAS- CV).
5. Elaborarea și optimizarea unor metode noi de determinare a As, Se, Sb și Sn, metale care pot genera hidruri prin HG –ICP-OES.

Elaborarea metodelor de determinare a metalelor platinice din probe de apă și vegetație s-a realizat prin tehnica spectrometriei de emisie optică cu plasmă cuplată inductiv cu nebulizator ultrasonic (USN-ICP-OES), pe un domeniu de concentrații de 10÷50 μg/L pentru Ir, Pd, Rh și Ru și pe domeniul 100÷500 μg/L pentru Pt. Pentru fiecare lungime de undă specifică fiecărui element s-au determinat și calculat parametrii de performanță: limita de detecție, limita de cuantificare, liniaritatea, testul de omogenitate a dispersiilor, repetabilitatea, precizia intermediară, acuratețea și recuperarea. Lungimile de undă pentru determinarea metalelor din probe de apă și vegetație au fost selectate în funcție de valorile parametrilor de performanță astfel: pentru concentrații de 30÷50 μg/L recuperările trebuie să fie situate în intervalul 60 ÷ 115 %; pentru concentrații de 10 ÷ 100 μg/L precizie intermediară exprimată în RSD trebuie să fie situată între 15 ÷ 21%.

Cele mai adecvate metode pentru determinarea metalelor platinice din probe de apă și vegetație utilizând tehnica USN-ICP-OES sunt cele în care semnalul este integrat după aria picului,

în domeniul de concentrații $10 \div 50 \mu\text{g/L}$ fiind selectate lungimile de undă specifice astfel: **Ir 224,268 nm; Pd 248,892 nm; Rh 343,489 nm; Ru 349, 894 nm.**

Datorită limitei de cuantificare mai mari, platina s-a verificat pe un domeniu de $100 \div 500 \mu\text{g/L}$ la integrarea semnalului după arie, cel mai bun raspuns fiind obținut în cazul lungimii de undă de 193,700 nm (**Pt 193,700 nm**).

Pentru determinarea conținutului de metale platinice din probe de sol s-au selectat următoarele lungimi de undă: **Ir 224,268 nm; Pd 248,892 nm; Pt 214,423 nm; Rh 343,489 nm; Ru 240,272 nm.**

Determinarea metalelor platinice din probe reale s-a realizat pe 17 probe de sol și 17 probe de vegetație. Probele au fost recoltate de pe câteva drumuri europene și naționale situate în zona de est a României, zone rutiere cu trafic intens.

Concentrațiile de Ir, Pt, Ru s-au situat sub limita de determinare a metodei aplicate atât în probele de sol cât și în cele de vegetație. Valorile obținute în probele de praf de pe șosea pentru Pd au fost similare cu valorile obținute în alte zone geografice, valoarea maximă se situează sub cea raportată în Madrid în 2001; Concentrațiile înregistrate în secțiunile studiate pentru Rh se apropie de valorile înregistrate la Moscova în 2018; Aproximativ 50% din probele de vegetație prezintă un factor de translocare mai mare de 0,5, ceea ce indică prezența unor compuși cu paladiu biodisponibili în praful de pe șosea.

Din studiul privind variația în timp a conținutului de metale din plantele medicinale (*Salvia officinalis* și *Ocimum basilicum*) cultivate pe soluri poluate artificial au rezultat următoarele concluzii:

- *Salvia*, cultivată pe solul de control (fără adaos suplimentar de metale) a avut o dezvoltare mai lentă decât *salvia* crescută pe solul îmbogățit cu metale. Astfel, la maturitate frunzele și tulpina salviei crescute pe solul nepoluat cu metale au avut dimensiuni mai mici.
- Metalele se acumulează diferit în diversele părți ale plantei astfel că, în proba de *salvie* poluată recoltată în luna octombrie se observă o acumulare a metalelor (As, Cd, Co, Cr, Ni, Mn, Pb, Zn și Fe) în ordinea: rădăcină > tulpină > frunze. Concentrația pentru Cu și Sb este distribuită în *salvie* astfel: rădăcină > frunze > tulpină, concentrația de calciu este în ordinea: frunze > rădăcină > tulpină, iar pentru magneziu distribuția este: frunze > tulpină > rădăcină.
- Coeficientul de transfer (TC) indică acumulare doar pentru Cd și Pb. S-a obținut un factorul de translocare (TF) > 1 de la rădăcină la tulpină pentru Pb (sol necontaminat) și Co (sol contaminat). Translocarea de la rădăcina la frunze este mai mare decât 1 pentru Mg și Zn (sol necontaminat) și pentru Ca și Mg (sol necontaminat).
- La busuioc, acumularea de metale în diferite părți ale plantei a fost diferită comparativ cu *salvia*: Cd, Co, Cr și Pb au fost acumulate în rădăcini ; Cu, Ni și Zn în flori. Cr și Pb depășesc nivelurile toxice din rădăcini. Aportul de metale grele depinde de stadiul de dezvoltare a plantelor, astfel că Cd, Cr și Pb au fost acumulate mai mult în frunzele plantelor mature. Având în vedere că Cd și Pb sunt în concentrații mai mari decât limitele admisibile în plante sau suplimentele alimentare (cf. Organizației Mondiale a Sănătății și Comisiei Europene, nu este sigură consumarea plantei cultivate pe acest tip de sol contaminat.
- Acumularea de metale este nesemnificativă după cum indică coeficienții de transfer calculați pentru rădăcini deși plantele au acumulat majoritatea metalelor în rădăcini și flori. Această caracteristică indică stabilizarea solului contaminat, restricționând biodisponibilitatea metalelor și translocarea în țesuturile aeriene.
- S-a constatat o dezvoltare semnificativă a plantelor testate pe solul îmbogățit cu metale în comparație cu cele de control. Prezența altor metale în solul poluat a avut un efect de

stimulare asupra creșterii plantelor, cuantificată prin cantitatea de biomasă vegetală, prin faptul că plantele poluate au frunze mai mari și de culoare verde închis în comparație cu cele din probele de control care sunt colorate în verde pal.

- Valorile obținute pentru factorul de bioacumulare, factorul de translocare, factorul de îmbogățire și indiciile de geoacumulare au arătat că busuiocul, în condiții de stres metalic a avut un mare potențial de fitostabilizare.

În studiul experimental realizat în arealul minier poluat din zona Certej, Deva, s-au analizat în corelație 10 probe de sediment cu 10 probe de apă de suprafață și 22 probe de sol cu 43 de probe de vegetație. Valorile obținute au fost comparate cu limitele maxim admise de legislația în vigoare pentru calitatea apei de suprafață, a sedimentelor și a solului.

În componenta de mediu **sol**, din cele 10 profile analizate, cele mai mari concentrații de metale au fost găsite în probele prelevate în imediata vecinătate a carierei miniere pe direcție vestică la aproximativ 50 m și probele prelevate de pe râul situat aval de confluența cu apa de carieră. S-a observat o poluare semnificativă indusă de metalele Ni, Pb, As și Hg a căror concentrații depășesc pragul de intervenție pentru soluri cu folosințe sensibile. Pe ambele nivele de prelevare Cd și Mn depășesc pragul de alertă pentru soluri cu folosințe sensibile inducând o poluare potențial semnificativă.

Cel mai poluat profil de sol este cel prelevat de pe râul situat aval de confluența cu apa de carieră, în care poluarea se reflectă pe ambele nivele de prelevare (0-5 cm și 30-40 cm). Majoritatea metalelor analizate în acest profil (Cd, Co, Cu, Mn, Pb, Zn, As și Hg) se află în cantități ce depășesc pragul de intervenție pentru soluri cu folosințe sensibile. Concentrațiile ridicate pentru majoritatea indicatorilor analizați în acest profil se datorează efectului cumulativ generat de existența carierei miniere, a haldelor de steril și a galeriei miniere prin aportul apelor de suprafață și a apelor de percolare încărcate cu metale ce se infiltrează în sol.

În studiile ce au vizat distribuția metalelor în compartimentele de mediu **sedimente și apă de suprafață** s-au corelat concentrațiile de metale din sedimente (conținut total și fracție mobilă) cu valorile determinate în apa de suprafață. În acest sens, conținutul de fracție mobilă a fost evaluat prin aplicarea la prima extracție a metodei de extracție secvențială a Biroului Comunitar de Materiale de Referințe (BCR), determinându-se indicii de biodisponibilitate.

O altă corelație realizată a fost legată de distribuția metalelor în plante, făcându-se referire la conținuturile de metale totale și mobile din solurile limitrofe ariei de prelevare. Astfel, pentru stabilirea metodei optime de determinare a fracției metalice mobile, fracție utilizată la evaluarea biodisponibilității metalelor, s-au testat trei metode de extracție chimică simplă, cele mai bune rezultate fiind obținute prin utilizarea ca agent de extracție a amestecului de acetat de amoniu 1M și EDTA 0,05M, la pH 7.

Pentru caracterizarea calității **sedimentului** s-au estimat mai mulți indici de poluare, indici calculați pentru elementele As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb (factor de contaminare, factor de risc ecologic, indice de geoacumulare). Acești indici s-au utilizat la evaluarea riscului ecologic al sedimentului ca întreg, prin estimarea coeficienților de poluare (CH), a factorilor de risc ecologic (EF) și a indicilor de încărcare a poluării (PLI).

Concluziile corelațiilor realizate pentru sistemul apă de suprafață – sediment sunt următoarele,:

- În componenta acvatică, *indicele de biodisponibilitate* se corelează foarte bine cu valorile obținute în apa de suprafață; astfel, în cazul concentrațiilor extrem de ridicate de metale în sediment, dar cu mobilitate scăzută sau zero, în apa de suprafață se regăsesc conținuturi scăzute de metale (As, Ti);
- În cazul elementelor metalice Cd, Ni și Cu, concentrațiile din apa de suprafață sunt în totalitate încadrate în clasa a V-a de calitate, fapt datorat fie indicelui de

biodisponibilitate ridicat, fie conținutului total de metal foarte mare, combinat cu un indice de biodisponibilitate mai scăzut;

- Elementele Hg, Mo și W detectate în sediment nu se regăsesc în apa de suprafață, indicii de biodisponibilitate fiind zero;
- Metalele Ag și Te nu s-au detectat în nici una din probele analizate (apă, sediment);
- O altă categorie de metale (Co, Cr, V, Sb) prezintă fie un conținut relativ ridicat de metale corelat cu o mobilitate redusă, fie un conținut scăzut raportat la valoarea maxim admisă (VMA) în sediment, corelat însă cu o mobilitate ridicată, ceea ce încadrează apele de suprafață în clasele de calitate 1 ÷ 4;

În afară de indicii de geoacumulare care țin seama doar de conținutul total și de valoarea maxim admisă din sediment, s-a corelat indicii de biodisponibilitate cu capacitatea metalului de a trece din sediment în apa de suprafață și implicit în vegetație. Având în vedere rezultatele obținute, indicii de biodisponibilitate este mult mai potrivit pentru caracterizarea interacției apă de suprafață – sediment în sistemul studiat (zonă cu pH acid, debite scăzute, variabile în funcție de precipitații, conținut foarte ridicat de metale toxice).

S-au calculat *coeficienții de poluare* pentru As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni și Pb (în funcție de concentrația totală și de valoarea maxim admisă în sediment); valorile obținute au indicat mai multe categorii de riscuri pentru probele de sediment (Sd), după cum urmează:

- risc ecologic scăzut (Sd₂);
- risc ecologic moderat (Sd₁, Sd₅, Sd₈, Sd₁₀);
- risc ecologic puternic (Sd₄, Sd₆, Sd₇, Sd₉);
- risc ecologic foarte puternic (Sd₃).

Au fost calculați *indicii de risc ecologic*, în funcție de concentrația totală, concentrația maxim admisă și un factor de răspuns toxic, factor care scade în ordinea: Hg > Cd > As > Ni > Cu > Pb > Cr. Valorile obținute au permis clasificarea sedimentelor, astfel:

- risc ecologic puternic (Sd₂);
- risc ecologic foarte puternic (Sd₁, Sd₃ ÷ Sd₁₀).

S-au determinat *indicii de încărcare a poluării (PLI)*, în funcție de concentrația totală în sediment și valoarea maxim admisă. Valorile acestora s-au situat peste valoarea de 1, fiind cuprinși în intervalul 1,3 ÷ 9,5, ceea ce indică o deteriorare a calității sedimentului.

S-au efectuat studii sistematice asupra unor **plante** care cresc în zona poluată minieră. Plantele analizate au fost în majoritate, frunze de plante, frunze de copac, iarbă, și în proporție mai mică scoartă de copac. Recoltarea a fost făcută primavara timpuriu, când vegetația era în perioada de înmugurire. Fiecare probă de sol a fost recoltată de la 2 adâncimi, în interpretarea rezultatelor luându-se în considerație valorile concentrațiilor de metale obținute în ambele probe. Cercetările întreprinse au permis elaborarea următoarelor concluzii pentru corelațiile realizate între **sistemul vegetație - sol**:

- În proporție de 90% probele de vegetație au prezentat Ca și Mg peste intervalele normale de concentrație atât în probele aferente arealului poluat cât și în proba martor recoltată de la 5 km pe direcție SV de areal;
- În mare parte, solurile au prezentat pH acid, ceea ce s-a reflectat în indicii de biodisponibilitate, care a înregistrat procente ridicate pentru mai multe metale (Cd, Cu, Ni, Pb și Zn); astfel s-au înregistrat concentrații peste limitele normale la Cd, Cu, Ni, Pb și Zn în diverse tipuri de plante analizate.: arțar, carpen, urzică, scoartă de copac, iarbă, frunze de mar paduret, trifoi și salvie, cimbru, ferigă, etc.
- S-au determinat în unele plante și concentrații peste limitele normale de As, Se, Mn, Fe.

S-au efectuat studii pentru caracterizarea unui areal contaminat și stabilirea gradului său de poluare și s-au corelat rezultatele obținute pe mai multe componente de mediu. Astfel, studiile de biodisponibilitate a metalelor în probe solide de mediu au oferit informații suplimentare comparativ cu studiile bazate doar pe conținut total de metale, ele dovedindu-se utile în obținerea unor concluzii corecte legate de contaminarea arealelor poluate.

Indicii de poluare calculați pentru probele de sol (mC_d , EF, I_{geo}) care s-au evaluat ținând cont de conținutul total al metalului au oferit o informare parțială asupra potențialului de poluare al mediului, fiind necesar și un studiu de biodisponibilitate al metalului respectiv în sol. Astfel, s-au testat trei metode simple de extracție chimică, selectându-se ca metodă optimă de evaluare a mobilității, metoda care utilizează EDTA și CH_3COONH_4 . Studiul a evidențiat transferul metalelor din sol către vegetație, metalele regăsindu-se în toate tipurile de vegetație analizată (rădăcină, frunză, scoarță, tulpină).

S-au elaborat și optimizat metodele pentru determinarea cantitativă a arsenului, seleniului, stibiului și staniului din probe de apă utilizând spectrometria de emisie optică cu plasma cuplată inductiv cu generare de hidruri. Metodele optimizate sunt specifice, selective, liniare, precise, exacte, prezentând limite de detecție și limite de cuantificare mult mai scăzute comparativ cu determinarea acestor metale direct în plasmă. Dezavantajul acestor metode ar fi consumul mare de reactivi și în consecință prețul mai ridicat al unei analize comparativ cu celelalte analize de metale determinate direct în plasmă, fără generare de hidruri.

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

1.L.C. Soare, E. Visioiu, C. Bejan, C.M. Dobrescu, I. Fierascu, I. Iosub, A. Paunescu “Research on the in vitro bioaccumulation capacity of lead in some pteridophyte species of the Romanian flora”, *Revista de Chimie (Bucharest)*, vol.66, no.12, 2015, p.2017-2020.

2.R. Chandra, S. Yadav, “Phytoextraction potential of heavy metals by native wetland plants growing on chloroling containing sludge of pulp and paper industry”, *Ecological Engineering*, vol.98, 2017, p.134-135.

3.G.G. Vasile, L. Kim, S. Gheorghe, B.Stanescu, “Ecological Assessment Of Mobile Cadmium In Sediments From Certej Mining Site, Hunedoara County, Romania” *SGEM Conference Proceedings*, 2013, vol. 1, p.299 – 306.

4.J. Pérez-Esteban, et al., “Bioavailability and extraction of heavy metals from contaminated soil by *Atriplex halimus*”. *Environmental and Experimental Botany*, vol. 88, 2013, p. 53-59.

5.G. Bonanno, J.A. Borg, V. Di Martino, “Levels of heavy metals in wetland and marine vascular plants and their biomonitoring potential: A comparative assessment”, *Science of the Total Environment* 576, 2017, p.796–806.

101. A.E. Fersman, *Geochemistry*, Academy of Science of Soviet Union Publishing House, Moscow, vol. 1-4, p.1955-1959.

102.A.P. Vinogradov, „Regularities of the distribution of chemical elements in the Earth’s crust”, *Geokhimiya*, 1, 1962, p.6-52.

103.N.N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Environment*, Pergamon, Oxford, 1989, p.1242-1363.

104. „Abundance of Elements in the Earth’s Crust and in the Sea” in D.R. Lide, ed., 2005, CRC Handbook of Chemistry and Physics, Section 14: Geophysics, Astronomy and Acoustics, pag. 2373, Internet Version 2005, <<http://www.hbcpnetbase.com>>, CRC Press, Boca Raton, FL.

105. K. Ravindra, L. Bencs, R. Van Grieken, „Platinum group elements in the elements and their health risk”, *Science of the Total Environment*, 318, 2004, p.1-43.

106. D.V. Ladonin, „Platinum-Group Elements in Soils and Street Dust of the Southeastern Administrative District of Moscow”, *Eurasian Soil Science*, 51, 3, 2018, p. 268-276.

107. M.E. Farago, E.J. Hutchinson, N. Chandran, P.R. Simpson, „Increases in platinum metals in the UK and possible health effects, in *Metal Ions in Biology and Medicine*”, John Libbey Eurotext, Paris, vol. 6. 2000.

108. N. Teutsch, Y. Harlavan, L. Halicz, „Level and distribution of Platinum Group Metals (PGM) in Israel, Ministry of National infrastructures”, Geological Survey of Israel, report GSI/23/2013.

109. B. Gomez, M. Gomez, J. Sanchez, R. Fernandez, M.A. Palacois, „Platinum and rhodium determination in airborne particulate matter and road dust”, *Science of the Total Environment*, 2001, p.131-144.

110. C.L.S. Wiseman, J. Niu, C. Levesque, M. Chenier, „An assessment of the inhalation bioaccessibility of platinum group elements in road dust using a simulated lung fluid”, *Environmental Pollution*, 241, 2018, p.1009-1017.

140. C. L. Boechat, F.S. Carlos, C. Gianello de Oliveira, F.A. Camargo, „Heavy metals and nutrients uptake by medicinal plants cultivated on multi-metal contaminated soil samples from an abandoned gold ore processing site”, *Water Air Soil Pollut*, 2016, p.227:392.

141. D. Adamczyk-Szabela, Z. Romanowska-Duda, K. Lisowska, W.M. Wolf, „ Heavy metal uptake by herbs. V. Metal accumulation and physiological effects induced by thiuram in *Ocimum basilicum* L”, *Water Air Soil Poll.*, 2017, p. 228:334.

147. J.O. Olowoyo, E. van Heerden, J.L. Fischer, C. Baker, „Trace metals in soil and leaves of *Jacaranda mimosifolia* in Tshwane area, South Africa”, *Atmos Environ* 44, 2010, p.1826–1830.

148. G.C. Kisku, S.C. Barman, S.K. Bhargava, „Contamination of soil and plants with potentially toxic elements irrigated with mixed industrial effluent and its impact on the environment”, *Water Air Soil Pollut* 120, 2000, p.121–137.

186. D.R. LIDE, CRC Handbook of Chemistry and Physics, „Abundance of elements in the earth’s crust and in the sea”.

190. C. Dinu, E.M. Ungureanu, G.G. Vasile, L. Kim, I. Ionescu, C. Ene, M. Simion, “Soil and vegetation from an abandoned mining area situated in Hunedoara county, Romania”, *Revista de Chimie(Bucharest)*, 69, No.1, 2018.

193. D. B. Hibbert, “Quality Assurance for the Analytical Chemistry Laboratory”, Oxford, University Press, 2007.

194. I. Taverniers, M. de Loose, E. V., Bockstaele, *Trends in Analytical Chemistry*, 23 (8), 535, 2004.

195. I. Gh Tanase, G.L. Radu, A. Pana., M. Buleandra, “Analytical method validation”, Printech Press, Bucharest, 2007.

198. C. Dinu, G. Vasile, L. Cruceru, J. Petre, “Flow injection hydride analysis using ICP-EOS technique”, International Symposium „Environmental and Industry”, 28-30 October 2009, Bucuresti.

A.1. ARTICOLE PUBLICATE PE PARCURSUL TEZEI DE DOCTORAT

1. **C.Dinu**, G. Vasile, L. Cruceru, *Advanced analytical methods for mercury determination in slightly contaminated water samples*, Journal of Environmental Protection and Ecology, 2013, 14 (4), p.1515-1524; FI = 0.338; SRI=0.016
2. L.R. Mandoc (Popescu), **C.Dinu**, M. Iordache, G.-O. Buica, E.-M. Ungureanu, L. F. Pascu *Application of flow injection hydride generation coupled with ICP-EOS for mercury detection in waters*, U.P.B. Sci. Bull., Series B, ISSN 1454-2331, Vol. 77, Iss. 3, 2015, p. 33 – 38
3. L. Kim, G.G. Vasile, B. Stanescu, **C.Dinu**, C.Ene, *Distribution of trace metals in surface waters and streambed sediments in the vicinity of an abandoned gold mine from Hunedoara county, Romania*, Revista de Chimie, vol.67, nr.8, 2016, p.1441-1446. FI = 1.232; SRI=0.057
4. **C.Dinu**, G.-G. Vasile, E.-M. Ungureanu, L. Kim, L.V. Cruceru, *Metal Accumulation in Salvia Officinalis Grown in Contaminated Soil from a Waste Mining Dump*, Ecology and Environmental Pollution, 17th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2017, conference proceedings contents isi, section ecology and environmental protection, 29 June - 5 July, 2017, Albena, Bulgaria, DOI: 10.5593/sgem2017/51, ISSN 1314-2704, ISBN 978-619-7408-08-9, Volume 17, ISSUE 51, 643), p.
5. **C.Dinu**, E.M.Ungureanu, G.G.Vasile, L.Kim, I.Ionescu, C.Ene, M.Simion, *Soil and vegetation from an abandoned mining area situated in Hunedoara county, Romania*, Revista de Chimie(Bucharest), 69, No.1, 2018, p.14-20. FI = 1.605; SRI=0.135
6. **C.Dinu**, E.M.Ungureanu, G.G.Vasile, L.Kim, L.F. Pascu, M.Simion, *Evaluation of the bioavailability and pollution indexes of some toxic metals in polluted soils from an abandoned mining area*, Revista de Chimie(Bucharest), 69, No.11, 2018, p.4141-4147. FI = 1.605; SRI=0.135
7. A.Tenea, **C.Dinu***, E.M.Ungureanu, G.G.Vasile, M.Simion, *Determination of Rhodium from wastewater sample using ICP-OES technique*, International Symposium “The Environment and the Industry” SIMI 2018, p.366-372
8. G.G.Vasile, **C.Dinu***, L.Kim, A.Tenea, M.Simion, C.Ene, C.Spanu, E.M.Ungureanu, D.Manolache, *Platinum group elements in road dust and vegetation from some European and National Roads with intensive car traffic in Romania*, Romania, Revista de Chimie, vol 70, nr. 1., 2019, p.286-292. FI = 1.605; SRI=0.135
9. **C.Dinu**, G.G.Vasile, M.Buleandra, D.E.Popa, St.Gheorghe, E.M. Ungureanu, *Translocation and accumulation of heavy metals in Ocimum basilicum plants grown in a mining contaminated soil*, Journal of Soils and Sediments, în curs de publicare, FI=2.669, SRI=1.101

Total FI 9,054 Total SRI 1.579

A.2. COMUNICĂRI ȘTIINȚIFICE PE PARCURSUL TEZEI DE DOCTORAT

1. L.-R. Popescu (Mandoc), E.-M. Ungureanu, M.Iordache, G.-O. Buica, G.-A. Inel, P. Pavel, **C. Dinu**, *Assesment of mercury polution on ecosystems water/sediment from Olt river basin and soil near industrial sources of pollution*, Conference on Chemistry and Chemical Engineering, RICCCCE 18, 4-7 september 2013, Sinaia, Romania, oral presentation, S5-33.
2. **C. Dinu**, G.-G. Vasile, E.-M. Ungureanu, L. Kim, L. V. Cruceru, *Metal Accumulation In Salvia Officinalis Grown In Contaminated Soil From A Waste Mining Dump*, 17th International Multidisciplinary Scientific GeoConference *SGEM 2017*, 29 June - 5 July, 2017, Albena, Bulgaria, poster.
3. **C.Dinu**, I.Chilibon, C.Vasiliu, R.Stefan, R.Isopescu, E.-M. Ungureanu, *Characterization of polyazulene complexing films*, Workshop in the 21st Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering Constanta- Mamaia, ROMANIA - September 4 – 7, 2019 (Atelier scientifique *Nouveaux Matériaux pour la Reconnaissance Electrochimique des Minéraux et des Espèces Biologiques (NOMARES)*), poster.
4. 7.A.Tenea, **C.Dinu**^{*}, E.M.Ungureanu, G.G.Vasile, M.Simion, *Determination of Rhodium from wastewater sample using ICP-OES technique*, International Symposium “The Environment and the Industry” SIMI 2018, 21st Bucharest, September 2018 poster.
5. **C. Dinu**, E.-M. Ungureanu, L.Kim, L.F.Pascu, M.Simion, *Pollution Indexes for soil quality assessment*, International Symposium “The Environment and the Industry” SIMI 2018, 21st Bucharest, September 2018 poster.