



MINISTERUL EDUCAȚIEI, CERCETĂRII, TINERETULUI ȘI SPORTULUI

UNIVERSITATEA "DUNĂREA DE JOS" GALAȚI

FACULTATEA DE ȘTIINȚE ȘI MEDIU

CUANTIFICAREA GRADULUI DE POLUARE A SOLULUI

REZUMAT

CONDUCĂTOR ȘTIINȚIFIC:

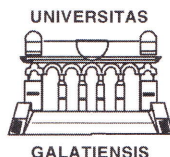
PROF. DR. ING. LUCIAN P. GEORGESCU

DOCTORAND: BOȘNEAGA (SION) ALINA

GALAȚI
2011

ROMÂNIA
MINISTERUL EDUCAȚIEI, CERCETĂRII, TINERETULUI ȘI SPORTULUI
UNIVERSITATEA DUNĂREA DE JOS DIN GALAȚI

Strada Domnească nr. 47, cod poștal 800008
Galați, România
E-mail: rectorat@ugal.ro



Tel.: (+4) 0336-130.109; 0336-130.108; 336-130.104
Fax: (+4) 0236 - 461.353
www.ugal.ro

C/2359/24.11.2011

Către

Universitatea "Dunărea de Jos" din Galați vă face cunoscut că în data de 09.12.2011, ora 11.30, în sala SA101 a Facultății de Științe și Mediu, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată: "CUANTIFICAREA GRADULUI DE POLUARE A SOLULUI", elaborată de domnul/doamna BOȘNEAGĂ ALINA(SION), în vederea conferirii titlului științific de doctor în Domeniul de doctorat - Inginerie industrială.

Comisia de doctorat are următoarea componență :

Președinte: Prof.univ.dr.fiz. Luminița MORARU
Universitatea "Dunărea de Jos" din Galați

Conducător de doctorat: Prof.univ.dr.ing. Puiu-Lucian GEORGESCU
Universitatea "Dunărea de Jos" din Galați

Referent 1: Prof.univ.dr. Octavian DULIU
Universitatea București

Referent 2: Prof.univ.dr. Ion V. POPESCU
Universitatea VALAHIA Târgoviște

Referent 3: Conf.univ.dr. Antoaneta ENE
Universitatea "Dunărea de Jos" din Galați

Cu această ocazie vă transmitem rezumatul tezei de doctorat și vă invităm să participați la susținerea publică. În cazul în care doriți să faceți eventuale aprecieri sau observații asupra conținutului lucrării, vă rugăm să le transmiteți în scris pe adresa Universității, str. Domnească nr. 47, 800008 - Galați, Fax - 0236 / 461353.

RECTOR,
Prof.dr.ing. Viorel MINZU



SECRETAR DOCTORAT,

Ing. Luiza AXINTE

CUPRINS

Mulțumiri.....	8
LISTA CU ACTIVITATEA ȘTIINȚIFICĂ.....	9
INTRODUCERE.....	15
Capitolul 1	
SOLUL ȘI POLUAREA SOLULUI. METODE DE DETERMINARE A GRADULUI DE POLUARE ȘI DE TOXICITATE A SOLULUI.....	18
1.1. Solul-generalități.....	18
1.1.1. Formarea solului și tipurile de sol.....	18
1.1.2. Solul în România.....	18
1.2. Componentele solului.....	20
1.2.1. Componentul solid.....	20
1.2.2. Componentul lichid.....	23
1.2.3. Componentul gazos.....	23
1.2.4. Materia organică a solului.....	24
1.2.5. Humusul.....	24
1.2.6. Componentul mineral și organic.....	25
1.3. Parametrii fizico-chimici ai solului.....	25
1.3.1. Conductivitatea.....	25
1.3.2. Rezistivitatea.....	26
1.3.3. pH-ul.....	26
1.3.4. Solidul total dizolvat (TDS).....	27
1.3.5. Capacitatea de schimb cationic.....	27
1.4. Poluarea solului.....	27
1.4.1. Surse ale poluării.....	28
1.4.2. Poluanți ai solului.....	29
1.4.2.1. Metale urmă.....	30
i. Arsen.....	30
ii. Brom.....	31
iii. Cadmiu.....	31
iv. Crom.....	32
v. Cupru.....	32

vi. Mercur.....	33
vii. Molibden.....	33
viii. Nichel.....	34
ix. Plumb.....	34
x. Seleniu.....	35
xi. Stibiu.....	35
xii. Staniu.....	36
xiii. Vanadiu.....	36
xiv. Zinc.....	36
1.4.2.2. Poluanți organici persistenți	38
i. Hidrocarburi aromatice polinucleare.....	41
ii. Pesticide.....	43
1.4.3. Metode de determinare a gradului de poluare și toxicitate a solului	42
1.4.3.1. Prepararea probelor.....	44
i. Prepararea probelor pentru analiza poluantilor organici.....	43
ii. Dezintegrare “uscată”. Fuzionarea și calcinarea	44
iii. Dezintegrare “umedă”	45
1.4.3.2. Fluorescența de raze X(XRF)	46
i. Descrierea metodei	46
ii. Stadiul actual al cercetării.....	46
1.4.3.3. Spectrometria de absorbție atomică (AAS).....	47
i. Descrierea metodei	46
ii. Stadiul actual al cercetării.....	47
1.4.3.4. Analiza cromatografică.....	49
i. Descrierea metodei	48
ii. Stadiul actual al cercetării.....	50
1.4.3.5. Microscopia cu scanare de electroni.....	52
i. Descrierea metodei	51
ii. Stadiul actual al cercetării.....	51
1.4.3.6. Extracția chimică secvențială.....	53
i. Descrierea metodei	52
ii. Alte tipuri de extracții.....	56
iii. Stadiul actual al cercetării.....	57
1.4.3.7. Metoda BioTOX.....	58

i. Descrierea metodei	57
ii. Stadiul actual al cercetării.....	60
1.5. Metode de remediere a solurilor poluate.....	60
1.5.1. Metode de remediere a solurilor poluate cu metale grele	62
i. Argile	62
ii. Fitoremediere.....	62
iii. Chelați.....	63
iv. Materie organică	64
v. Fierul zero valent	64
1.5.2. Remedierea solului poluat cu poluanți organici persistenti	65
i. Fitoremedierea	66
ii. Folosirea fluidelor supercritice	66
iii. Remedierea electrokinetică.....	67
Capitolul 2	
ZONELE STUDIATE. METODE ȘI MATERIALE UTILIZATE ȘI REZULTATE OBȚINUTE 68	
2.1. Prezentarea generală a zonelor studiate	68
2.1.1. Prezentare generală a zonei industriale A, Galați, România.....	68
2.1.2. Prezentare generală a zonei B, Parcul Natural Lunca Joasă a Prutului Inferior, Galați, România	71
2.1.3. Zona industrială C, BIOGECO, Gironde, Franța.....	73
2.2. Materialele folosite pentru determinarea însușirilor fizice și chimice ale probelor	76
2.2.1. Analizele realizate în cadrul Centrului European de Excelență pe Probleme de Mediu, din cadrul Facultății de Științe și Mediu, Universitatea „Dunărea de Jos” Galați, România	76
2.2.2. Analizele realizate în cadrul Dipartimento di Scienza del suolo e nutrizione della pianta, Università degli Studi Firentze, Italia	77
2.2.3. Protocolul de lucru a probelor.....	77
2.2.3.1. Protocolul de lucru pentru analizele realizate în cadrul Centrului European de Excelență pe Probleme de Mediu, Facultatea de Științe și Mediu, Universitatea „Dunărea de Jos” Galați, România.....	77
2.2.3.2. Protocolul de lucru pentru analizele realizate în cadrul Dipartimento di Scienza del suolo e nutrizione della pianta, Università degli Studi Firentze, Italia.	78
2.3. Analiza cantitativă și calitativă a elementelor folosind metoda Fluorescenței de Raze X (XRF)	78
2.3.1. Protocolul de prelucrare a probelor pentru determinarea elementelor majore și minore utilizând metoda Fluorescenței de Raze X (XRF)	78

2.3.2. Informații despre dispozitivul folosit, Niton XLt	79
2.3.3. Analiza cantitativă și calitativă a pesticidelor organoclorurate și a hidrocarburilor aromatice polinucleare folosind tehnici gaz cromatografice (GC)	80
2.3.3.1. Pregătirea probelor pentru determinarea poluanților organici	81
2.3.3.2. Informații generale despre dispozitivul folosit Agilent 6890	81
i. Determinarea HAP-urilor prin GC cuplată cu spectrometria de masă (GC-MS)	82
ii. Determinarea pesticidelor organoclorurate prin GC cu detector cu captura de electroni (GC-ECD)	82
2.3.4. Vizualizarea morfologiei solului folosind Microscopia cu Scanare de Electroni (SEM) ..	84
2.3.4.1. Descrierea dispozitivului folosit Quanta 200	84
2.3.4.2. Protocolul de lucru pentru analiza morfologiei solului	84
2.3.5. Metoda de extracție chimică secvențială (SCE)	84
2.3.5.1. Obținerea argilei din sol	84
2.3.5.2. Protocelele de extracție chimică secvențială aplicate pe probele de sol și de argilă ..	85
i. Protocolul 1 aplicat pe sol	85
ii. Protocolul 2 aplicat pe sol	85
iii. Protocolul 3 aplicat pe argile	86
iv. Materiale și metodele folosite pentru desfășurarea metodei de extracție chimică secvențială	86
v. Metode și aparate folosite pentru identificarea elementelor obținute în urma aplicării extracției chimice secvențiale	86
2.4. Rezultate experimentale obținute	89
2.4.1. Studiu de caz zona industrială A, județul Galați, România	89
2.4.1.1. Determinarea parametrilor fizico-chimici ai solului colectat din zona A	89
2.4.1.2. Determinarea cantitativă și calitativă a elementelor minore și majore ale solului ..	90
2.4.2. Studiul de caz zona B, Lunca Joasă a Prutului, Galați, România	99
2.4.2.1. Determinarea parametrilor fizico-chimici ai solului pentru solul colectat din zona B, Lunca Joasă a Prutului, Galați, România	99
2.4.2.2. Determinarea cantitativă și calitativă a elementelor minore și majore ale solului în studiul de caz zona B, Galați, România	99
i. Utilizarea metodei de Fluorescență de Raze X (XFR) pentru zona B, Galați, România	99
ii. Analiza cantitativă a poluanților organici folosind metoda Gaz-Cromatografia cuplată cu Spectrometria de Masă (GC-MS) și Gaz-Cromatografia cu detector cu captură de electroni (GC-ECD) pentru studiul de caz Zona B, Luna Joasă a Prutului, Galați, România	101

2.4.3. Rezultate obținute pentru studiul de caz zona industrială C, Gironde, BIOGECO, Franța	102
2.4.3.1. Studiul soluției solului	102
2.4.3.2. Analiza solului	105

Capitolul 3

INTERPRETAREA REZULTATELOR	114
3.1. Rezultatele obținute în urma studiului realizat pe solurile colectate din zona industrială A, Galați, România.....	114
3.1.1. Proprietățile fizico-chimice ale probelor de sol colectate din zona A	114
3.1.2. Interpretarea rezultatelor obținute în studiul zonei A, Galați, România	118
3.1.2.1. Metale grele	122
3.1.2.2. Poluanți organici persistenti (POP).....	130
3.1.3. Evaluarea gradului de poluare a sublocațiilor 1 a, 1b și 1c	135
3.1.3.1. Concluziile studiului privind poluarea locației 1	137
3.1.4. Evaluarea gradului de poluare a sublocațiilor 2a, 2b și 2c.....	139
3.1.4.1. Concluziile trasate în urma studiului realizat pentru locația 2.....	142
3.1.5. Evaluarea rezultatelor obținute în cazul locațiilor 3a și 3b.....	144
3.1.5.1. Concluziile trasate în urma studiului locație 3.....	146
3.1.6. Comparație realizată între rezultatele obținute folosind metodele AAS și EDXRF și INAA.....	146
3.1.6.1. Comparația rezultatelor obținute folosind metodele XRF și AAS	146
3.1.6.2. Analiza comparativă între rezultatele obținute folosind metoda XRF, în trei laboratoare diferite	148
3.1.6.3. Analiza cantitativă și calitativă a poluanților anorganici folosind metoda INAA	145
i. Rezultate obținute folosind Analiza Instrumentală prin Activarea cu Neutroni (INAA)	147
3.2. Studiu de caz - zona B, Parcul Natural Lunca Joasă a Prutului Inferior, Galați, România 15348	
3.2.1. Caracterizarea proprietăților fizico-chimice ale probelor de sol prelevate din zona B..	148
3.2.2. Prezentarea generală a rezultatelor obținute pe probele de sol provenite din zona B....	150
i. Arsen.....	152
ii. Crom	157
iii. Cupru	158
iv. Nichel.....	154
v. Plumb.....	155
vi. Vanadiu	161

vii. Zinc	161
3.2.3. Starea poluării zonei B cu poluanți organici persistenti	162
3.2.3.1. Hidrocarburi aromatice polinucleare (HAP) și pesticide identificate în zona B, Parcul Național Lunca Prutului Inferior.....	157
3.2.4. Evaluarea gradului de poluare a locațiilor reprezentative zonei B	165
i. Prezentarea locației A	165
ii. Prezentarea locației B	166
iii. Prezentarea locației C	167
iv. Prezentarea locației D	167
v. Prezentarea locației E.....	168
vi. Prezentarea locației F	169
3.2.4.1. Concluziile studiului de caz zona B, Lunca Joasă a Prutului, Galați.....	169
3.3. Studiu comparativ asupra tratamentelor aplicate pentru remedierea solului poluat cu cupru. Studiu de caz zona industrială C, BIOGECO, Gironde, Franța	170
3.3.1. Analiza soluției solului	170
3.3.2 Analiza solului	172
3.3.2.1. Studiul amendamentului materie organică (OM)	168
3.3.2.2. Studiul amendamentului dolomită (DL)	170
3.3.2.3. Studiul amendamentului compusului materie organică și dolomită (OMDL).....	172
3.3.2.4. Studiul amendamentului compusului materie organică și fier zero-valent (OMZ)	174
3.3.3. Discuție pe baza eficienței tratamentelor aplicate	176
3.4. Recomandări pentru remedierea locațiilor poluate din zonele A și B.....	178
3.4.1. Zona A	179
3.4.2. Zona B.....	180
Capitolul 4	
CONCLUZII FINALE.....	181
Bibliografie	183
ANEXA 1	205
ANEXA 2.....	207
ANEXA 3.....	210
ANEXA 4.....	212

Mulțumiri

Doresc să adresez sincere mulțumiri:

Domnului *Profesor Dr. Ing. Lucian P. Georgescu*, coordonatorul științific al acestei teze, pentru sprijinul, sfaturile și încrederea acordată de-a lungul stagiului de doctorat, în vederea bunei finalizări a tezei.

Doamnei *Conferențiar Dr. Antoaneta Ene*, care m-a ajutat enorm în ceea ce privește scrierea și publicarea de articole științifice, participarea la conferințe naționale și internaționale și nu în ultimul rând pentru întreg sprijinul moral acordat pe parcursul stagiului de doctorat.

Domnului *Dr. Giancarlo Renella* și doamnelor *Prof. Dr. Loreta Landi* și *Dr. Paola Arfaioli*, din cadrul Dipartimento di Scienza del suolo e nutrizione della pianta, Università degli Studi Firenze, Florența, Italia, pentru că mi-au acordat șansa să lucrez într-un mediu prietenos, oferindu-mi tot sprijinul necesar pentru realizarea unuia dintre studiile fundamentale ale tezei de doctorat.

Domnilor *Prof. Dr. Fiz. Ion V. Popescu*, *Dr. Oleg Bogdevici* și doamnelor *Dr. Ana Pantelică*, *Conferențiar Dr. Claudia Stihi*, *Șef Lucrări Dr. Paula Popa*, *Asistent Drd. Mihaela Timofte*, *Fiz. Drd. Alina Cantaragiu* pentru întregirea părții experimentale din lucrarea de față.

Mulumesc membrilor Catedrei de Chimie, Fizică și Mediu care, prin observațiile realizate cu privire la teza de față, au contribuit la creșterea calității acesteia.

Și nu în ultimul rând, deosebită recunoștință *familiei* mai ales a *părinților*, *fratelui* și *soțului* meu pentru sprijinul continuu și înțelegerea oferită.

INTRODUCERE

În teza de față sunt prezentate rezultate obținute în urma unei cercetări de trei ani realizată în cadrul instituțiilor: Universitatea Dunărea de Jos din Galați, România, Università degli Studi di Firenze din Florența, Italia, Universitatea Valahia, Târgoviște, România, Institutul de Fizică Nucleară Horia Hulubei, București, Laboratorul de Geochimie din cadrul Institutului de Geologie și Seismologie al Academiei de Științe a Moldovei, Moldova. Acest studiu a fost realizat cu ajutorul financiar al proiectului POSDRU – 6/1.5/S/15 - Sistem de Management al Burselor Acordate Doctoranzilor- 6853 SIMBAD.

Structura lucrării științifice

Teza de doctorat este intitulată „Cuantificarea gradului de poluare a solului” și este structurată pe 4 capitole.

În INTRODUCERE este prezentată structura lucrării, motivația, obiectivele și aspectele de originalitate ale temei alese.

Capitolul 1 ***Solul și poluarea solului. Metode de determinare a gradului de poluare și de toxicitate a solului*** prezintă aspecte teoretice și stadiul actual al cercetării cu privire la tema aleasă. Au fost prezentate atât aspecte generale ale solului ca și parte componentă a mediului cât și efectele negative ale activităților antropice în continuă dezvoltare. Poluanții introduși în mediu în urma acestor activități au fost prezentați pe scurt împreună cu o serie de tehnici și metode folosite pentru determinarea acestora într-un mod sensibil și precis. Pentru redactarea acestui capitol au fost consultate o serie importantă de articole științifice, majoritatea publicate în ultimii zece ani.

Capitolului 2 ***Metode și materiale utilizate. Zonele studiate și rezultate obținute*** sunt prezentate protocoalele de lucru și aparatele folosite în cadrul părții practice a lucrării de față. Ca și metode folosite se regăsesc: fluorescența de raze X, spectrometria de absorbție atomică, microscopia cu scanare de electroni, cromatografia de gaze cuplată cu spectrometria de masă și cromatografia cu gaze cu detector cu captură de electroni, metode de determinare a toxicității probelor, a conținutului de carbon și azot, a valorilor pH-ului, conductivității, rezistivității, conținutului total de săruri dizolvate și salinitate.

Primul studiu de caz are loc în jurul unui complex industrial din județul Galați. Lunca Joasă a Prutului, o zonă protejată de lege, reprezintă al doilea studiu de caz. Al treilea studiu de caz face referire la o platformă industrială din Franța. În primele două cazuri au fost studiate din punct de vedere calitativ și cantitativ, metalele grele și poluanții organici persistenti și proprietățile fizico-chimice și morfologice ale solului. Studiul de caz privind solul din Franța a fost realizat pentru identificarea unor tratamente eficiente de remediere a solurilor poluate în special cu elementele crom, arsen, zinc și cupru, în urma acestui studiu recomandându-se importul bunelor practici ale altor țări din Uniunea Europeană, cu privire la poluarea solurilor.

În urma aplicării acestor metodelor s-au obținut rezultatele expuse în ultima parte a capitolului. Rezultatele prezentate în teza de față sunt originale și personale fiind și publicate.

Capitolul 3 **Interpretarea rezultatelor obținute** reprezintă analiza rezultatelor folosind metode grafice, statistice și informații din literatura de specialitate.

Capitolul 4 **Concluzii și recomandări** este rezervat atât prezentării concluziilor desprinse din studiile de caz realizate în cadrul acestei teze cât și direcției viitoare de cercetare, strategii de remediere a solurilor poluante în funcție de gradul lor de poluare etc.

Obiectivele, motivația cercetării și elementele de originalitate prezente în teză

Obiectivele care stau la baza acestei lucrări sunt axate pe folosirea diverselor tehnici de măsurare și determinare a poluării solului cu metale grele și poluanți organici. S-a dorit utilizarea unei game cât mai largi de tehnici precum cele fizico-chimice, chimice și biologice, obținându-se un caracter interdisciplinar al lucrării de față. S-a realizat de asemenea și un studiu privind tehnicile și amendamentele de remediere ale solului poluat. Studiu de eficiență a amendamentelor aplicate a fost evidențiat folosind tehnica de extracție chimică secvențială aplicată pentru prima dată pe argila solului.

Obiectivele urmărite în cadrul acestei teze sunt după cum urmează:

1. Recunoașterea zonelor de interes cu variate caracteristici și a problemelor care pot afecta calitatea vieții;
2. Identificarea celor mai bune tehnici și metode pentru determinarea poluanților de interes;
3. Realizarea unui număr mare de determinări experimentale pe solurile colectate din zone agricole, industrial-agricole, rurale și urbane;
4. Întregirea studiului solului folosind tehnici complementare pentru identificarea proprietăților fizico-chimice și morfologice;
5. Descoperirea modului în care influențează textura solului, parametrii fizico-chimici și condițiile climatice, gradul de poluare;
6. Realizarea unei hărții pentru elementele poluante identificate pentru fiecare zonă în parte și a riscurilor la care sunt supuse ecosistemele corespunzătoare;
7. Identificarea surselor de poluare pentru fiecare zonă în parte în funcție de corelațiile statistice realizate între elementele și de rezultatele obținute în urma aplicării unor rapoarte caracteristice;
8. Folosind sol pe care au fost aplicate deja amendamente pentru diverși poluanți precum Zn, Cu și Cd, a fost studiată eficiența acestora utilizând metoda de extracție chimică secvențială aplicată pe argilă. De asemenea, toxicitatea solului a fost stabilită folosind o metoda biologică care utilizează bacteria *Vibrio Fisheri*;
9. În completarea rezultatelor obținute pe argile au fost realizate și studii pe soluția solului și pe apa rămasă de la obținerea argilelor, determinându-se concentrația de Cu, toxicitatea, pH-ul, conductivitatea și conținutul de carbon și azot;
10. Optimizarea tehnicilor de remediere a solurilor poluate folosind informațiile obținute în urma studiului.

Elementele de originalitate prezente în teză sunt:

1. Primul studiu realizat pe solul din județul Galați ale cărui rezultate au fost prezentate într-o serie de articole ISI, BDI și CNCSIS precum și în cadrul diferitelor manifestări științifice;
2. Analizarea poluării cu metale grele a solului din zonele de interes;
3. Analizarea poluării cu poluanți organici atât din județul Galați cât și din sud-estul țării;

4. Primul studiu al morfologiei solului din județul Galați;
5. Realizarea unui studiu privind nivelul de îmbogățire antropică și impactul poluării asupra sănătății umane;
6. Verificarea eficienței amendamentelor aplicate realizând prima extracție chimică secvențială pe argila solului;
7. Graficele și imaginile care prezintă morfologia solului, folosind tehnica de scanare cu electroni prezentate în lucrare.

Capitolul 1

SOLUL ȘI POLUAREA SOLULUI. METODE DE DETERMINARE A GRADULUI DE POLUARE ȘI DE TOXICITATE A SOLULUI

1.1. Solul-generalități

Solul este cea parte sfărâmată și fragmentată a stratului superior al Pământului. Inițial este format prin: dezintegrarea, descompunerea și recompunerea materialului mineral conținut în pietrele expuse proceselor fizice, chimice și biologice. Materialul obținut este condiționat de activitatea organismelor microscopice și macroscopice.

Știința solului reprezintă studiul acestuia în toate manifestările sale ca o legătură centrală a biosferei, ca mediu de dezvoltare pentru agricultură, ca material pentru industrie, construcții, împărțind interes cu geologia, sedimentologia, ecologia terestră și cu științele aplicate precum agronomia și ingineria. Deoarece știința solului este atât de importantă, aceasta este împărțită în mai multe domenii de cercetare precum: pedologia (formarea și clasificarea solului), chimia solului, mineralogia solului, biologia solului, fertilitatea solului și mecanica solului [Hillel, 2004].

1.1.1. Formarea solului și tipurile de sol

Solul este format în urma dezintegrării și alterării rocilor de la suprafață sub influența condițiilor de mediu și a animalelor. Stratul de sub materialul fertil se numește rocă mamă (material parental) [Capatana, 2010].

1.1.2. Solul în România

România este o țară cu dimensiune medie ($23.86 \cdot 10^6$ ha), localizată în partea de S-E a Europei. Fizico-grafic câmpiile ocupă 49,3% din suprafața țării, dealurile - 30,2% iar munții -20,5% [Munteanu et al., 2000].

1.2. Componentele solului

1.2.1. Componentul solid

Solul poate fi un amalgam de particule cu o structură instabilă sau poate fi o masă structurată formată din particule interconectate, asociate în agregate de forme și de dimensiuni regulate. Nisipul

are în diametru de la 2000 μm până la 50 μm conform clasificării oferite de USDA sau conform clasificării ISSS până la 20 μm .

Fracția aluvionară este formată din particulele cu dimensiune intermediară între nisip și argile. Din punct de vedere mineralogic și fizic particulele aluvionare se aseamănă cu nisipul. Nisipul și materialul aluvionar în mod principal sunt formate din minerale primare fărâmițate, acestea fiind prezente în pietre sau în materialul parental.

Natura cristalină a mineralelor argiloase și descrierea structurii lor au fost dovedite o dată cu apariția difracției de raze X, a analizei diferențiale termale și a microscopiei electronice [Roy, 1999]. Clasele texturale ale solului se bazează pe rația prezentă din cele trei clase.

1.2.2. Componentul lichid

Planeta susține viața în principal, datorită posibilității de a avea temperaturi cuprinse într-un anumit interval și a unei presiuni care face posibilă existența sub formă lichidă a apei. Solul prezintă o serie de proprietăți care sunt caracterizate de prezența sau absența apei din sol. Apa din sol exprimată ca fracții per masă sau per volum reprezintă umiditatea solului. Capacitatea solului de a reține apă poartă numele de potențial matric.

1.2.3. Componentul gazos

Procesul de aerare al solului este important pentru productivitatea acestuia. Rădăcinile plantelor absorb oxigen și apoi eliberează dioxid de carbon în procesul numit respirație. Microorganismele din sol respiră și sub restricții de aerare, e posibil să concureze cu rădăcinile plantelor. Rata de transfer a gazelor în faza aerului este mult mai rapidă decât în faza lichidă, aerarea solului depinzând de fracția volumetrică a porilor invadați de aer [Hillel, 2004].

1.2.4. Materia organică a solului

Materia organică a solului este compusă din cea vie, *edafon* și cea moartă numită *humus*. Acestea, în sol, se întâlnesc în proporție de 80% humus, 10% rădăcini și 10% edafon [Secu și Rusu, 2007].

1.2.5. Humusul

Humusul, se referă la materia organică avansat deteriorată care include numai substanțele humice. Humusul poate fi de mai multe feluri, în funcție de caracteristicile morfo-funcționale și compoziție chimică. Astfel, el poate fi clasificat ca: mull, moder și mohl. Humusul este un amestec heterogen format din produse ale alterării microbiene și din transformări chimice ale materiei organice cu proprietăți diferite de cele ale materialului din care a provenit. El conține substanțe humice diferențiate după culoare și solubilitate: acizi humici, acizi flumici și humine pe lângă substanțele humice acesta mai conține și carbohidrații [Secu și Rusu, 2007].

1.2.6. Componentul mineral și organic

Coloizii solului sunt reprezentați de particule cu diametrul mic, formându-se prin sinteza hidrotermală. Natura acestora îi împarte în: coloizi *minerali* reprezentați de minerale argiloase și *organici* din compușii organici ai humusului [Secu și Rusu, 2007].

1.3. Parametrii fizico-chimici ai solului

Parametrii fizico-chimici discutați în teză sunt: conductivitatea, rezistivitatea, pH-ul și solidul total dizolvat (TDS).

1.3.5. Capacitatea de schimb cationic

1.4. Poluarea solului

Poluarea solului reprezintă reținerea de către sol a unor poluanți persistenți precum chimicale, săruri, materiale radioactive, care au efecte negative asupra creșterii plantelor și a sănătății animalelor. Cei mai întâlniți poluanți ai solului sunt metalele grele, produsele petrolifere, pesticidele și solvenții.

1.4.1. Surse ale poluării

Poluarea chimică a solului se datorează în special emisiilor din industria chimică, siderurgică, de prelucrare a minereurilor neferoase, centralele termice, fabricile de ciment, rafinării, utilizarea pesticidelor, a irigațiilor cu ape poluate, a traficului auto etc.

1.4.2. Poluanți ai solului

1.4.2.1. Metale urmă

Metale precum: As, Ag, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb și Zn tind să fie puternic absorbite de constituenții solului relativ repede. Mobilitatea și biodisponibilitatea lor depind în general de condiția solului [Roussel et al., 2010]. În teza sunt prezentați detaliat următorii poluanți: arsen, argint, brom, cadmiu, crom, cupru, cobalt, mercur, molibden, nichel, plumb, seleniu, stibiu, staniu, vanadiu și zinc.

1.4.2.2. Poluanți organici persistenți

Există mai mult de 20.000 de contaminanți organici cunoscuți până astăzi și se așteaptă ca numărul lor să crească considerabil în viitor. O clasificare a acestora este prezentată în Tabel 1.5. adaptată conform ordinului nr.756/1997 emis de Ministerul Apelor, Pădurilor și Protecției Mediului din România.

Poluanții organici persistenți sunt un grup de compuși chimici care au origini diferite dar cu caracteristici comune și anume: semi-volatili, bioacumulatori și cu o persistență de durată în mediu. Aceștia au capacitatea de a fi transportați pe distanțe mari, de a se acumula și a se concentra în mâncare, afectând serios sănătatea umană, a animalelor și pe cea a mediului. Din această cauză aceștia se întâlnesc la distanțe mari față de sursele de poluare [Smaranda și Gavrilescu, 2008].

i. Hidrocarburi aromatice polinucleare (HAP)

Hidrocarburile aromatice polinucleare sunt o clasă de compuși organici care sunt formați din două sau mai multe nuclee de benzen și/sau molecule pentaciclice așezate în diferite configurații structurale. Acestea persistă foarte mult în mediu datorită caracterului hidrofobic adică prezintă solubilitate scăzută în apă [Gomez-Eyles et al., 2010; Bamforth și Singleton, 2005; Ravindra et al., 2001].

ii. Pesticide

Diclor-Difenil-Triclorețan (DDT) a fost prima dată sintetizat în 1873, însă abia în 1939, chimistul Muller i-a descoperit proprietățile insecticide pentru care a și câștigat premiul Nobel în

1984. Este foarte persistent în mediu, 50% rămânând în sol chiar și după 10-15 ani de la aplicare-mai ales în zonele mai răcoroase unde se degradează mai greu. Este unul dintre cei nouă poluanți organici persistenți care sunt transportați pe diferite căi și ajung în locuri unde nu au fost folosite [Georgescu, 2006].

1.4.3. Metode de determinare a gradului de poluare și toxicitate a solului

Conform lui [D'Amore et al., 2005] există 283 de tehnici folosite pentru determinarea metalelor grele din sol. Acestea, dezvoltate în timp, au dus la obținerea unor tehnici de măsurare și determinare a unei game foarte largi de poluanți ai mediului. În timp ele au devenit performante deținând limite de detecție joase fiind utilizate și în unele cazuri acceptabile din punct de vedere financiar. Monitorizarea mediului include investigarea și analiza tuturor componentelor biosferei. O bună parte din industrii precum mineritul, arderea carburanților, prelucrările industriale, agricultura, surse domestice, transportul și activitățile nucleare reprezintă principalele surse de metale urmă din mediu.

1.4.3.1. Prepararea probelor

Analizele de mediu reprezintă un proces, și ca orice proces, trebuie să parcurgă anumite etape. Printre acestea enumerăm: (1) prelevarea și pregătirea probelor pentru analiză, (2) realizarea determinărilor și (3) procesarea rezultatelor. Probele sunt acea parte din mediu reprezentativă la momentul prelevării. Astfel, acțiunea de prelevare de probe trebuie să fie una studiată și plănuită pentru a oferi în final rezultate și informații reprezentative pentru studiul demarat. Fiecare probă prelevată este etichetată și este necesar să se noteze și următoarele informații: data și ora colectării, locul de prelevare, numele celui care a realizat prelevarea, tipul de poluare la care poate fi expusă proba, date generale despre climă [Chirila et al., 2006].

i. Prepararea probelor pentru analiza poluantilor organici

Păstrarea probelor urmărește minimizarea degradării acestora, care poate să apară între colectare și analiză, fiind cauzată de procese fizice precum: volatilizarea, absorbția, difuzia, sau chimice precum: degradare fotochimică sau biochimică. Pregătirea unei probe pentru astfel de analiză parcurge trei etape: (1) extracția, (2) cromatografia și (3) tehnici derivate.

1.4.3.2. Fluorescența de raze X (XRF)

i. Descrierea metodei

Metodele de fluorescență determină cu ușurință elemente cunoscute din diferite matrici având un caracter nedistructiv. Acestea pot prezenta probleme de determinare a elemente necunoscute din matrici complicate [D'Amore, 2005].

Proba este bombardată cu raze X emise de la o sursă de radiații X. În urma bombardărilor sunt emise radiațiile X caracteristice specifice elementelor probei care conțin informații despre cantitate și calitate [Nacsu și Jäntschi, 2006].

1.4.3.4. Spectrometria de absorbție atomică (AAS)

i. Descrierea metodei

Această metodă a fost introdusă în anul 1952 de către chimistul Walsh A. din cadrul CSIRO Division of Chemical Physics, Australia [Evans et al., 2004], având la bază fenomenul descoperit de Kirchhoff în urmă cu o sută de ani. Acesta este reprezentat de faptul că fiecare element chimic

absoarbe acele radiații pe care le poate emite în condiții bine definite de temperatură și presiune. Spectroscopia de absorbție atomică măsoară radiația absorbită de atomii care rămân în stare fundamentală. AAS este caracterizată de o sensibilitate bună, mai ales la temperaturi de până la 5000 K.

1.4.3.5. Analiza cromatografică

i. Descrierea metodei

Cromatografia reprezintă posibilitatea de caracterizare a unui amestec după ce se realizează separarea componentelor sale. Aceasta folosește volume mici, separă, identifică și dozează componentele, făcând parte din categoria metodelor de analiză prin distribuție diferită între faze (una staționară și una mobilă). Se folosește și în verificarea purității reactivilor, astfel, aceștia sunt comercializați cu precizarea cromatografic pur [Zgherea, 2002].

1.4.3.6. Microscopia cu scanare de electroni (SEM)

i. Descrierea metodei

Această metodă reprezintă un concept analog cu microscopia optică cu iluminare de deasupra. Are capacitatea de a oferi topografia și morfologia unei probe la scară nanometrică. Tehnica EDX cu ajutorul fluorescenței de raze X oferă informații despre compoziția probei. Aceste metode au fost folosite pentru identificarea și studierea metalelor grele aflate în sedimentele lagunelor și a mărilor, a particulelor atmosferice și de cenușă, pentru studiul mineralelor argiloase etc. Majoritatea probelor necesită o măcinare și apoi o lipire a acestora pe un material conductor (bandă de carbon) introdus într-o cameră cu vacuum ridicat [D'Amore et al., 2005].

1.4.3.7. Extracție chimică secvențială

i. Descrierea metodei

Metodele de extracție chimică secvențială cu o singură extracție sau cu mai multe etape reprezintă una dintre cele mai vechi metode de studiere a poluării solului. Acest tip de tehnici sunt ușor de aplicat, ieftine și au nevoie de puține date pentru analiză. Primele experiențe au fost realizate de către Tessier în 1979 pe sedimente poluate cu metale grele. În extracția chimică secvențială este necesară folosirea reactivilor care să crească în agresivitate, trasând limite clare între speciile de metale obținute [D'Amore et al., 2005].

Protocolul lui Tessier este împărțit în 5 pași: de schimb, ruperea legăturilor carbonaților, apoi a legăturilor cu oxizii de Fe și de Mn, a legăturii cu materia organică și fracția reziduală.

Un alt tip de protocol de extracție chimică secvențială foarte folosit este BCR potrivit pentru concentrațiile scăzute de As, Pb și Cd dar nu și pentru elemente precum Cu, Co, Cr, Zn și Ni [Fernandez et al., 2004].

1.4.3.8. Metoda BioTOX

i. Descrierea metodei

[Wegrzyn și Czyż, 2002] susține faptul că bioluminescența este un fenomen în care lumina este produsă de organisme vii, sub formă de bacterii, ciuperci sau animale. Dintre acestea, bacteriile care trăiesc în mediu marin sunt cele mai folosite. Cele mai studiate bacterii luminescente sunt *Vibrio fischeri* și *Vibrio harveyi*, clasate ca și fotobacterii.

Vibrio fischeri este o bacterie simbiotică care trăiește în organele ușoare ale unor pești precum a celor din familia *Monocentridae* și în a cefalopodelor *Sepiolo* și *Euprymna*.

1.5.1. Metode de remediere a solurilor poluate cu metale grele

Exemple de metode folosite pentru remedierea solurilor poluate cu metale grele au fost date ca fiind: argilele, fitoremedierea, chelații, materia organică și fierul zero valent.

1.5.2. Remedierea solului poluat cu poluanți organici persistenti

Exemple de metode folosite pentru remedierea solurilor poluate cu poluanți organici persistenti au fost date ca fiind: fitoremedierea, folodirea fluidelor supercritice, remedierea electrokinetică.

Capitolul 2

ZONELE STUDIATE. METODEDE ȘI MATERIALE UTILIZATE ȘI REZULTATE OBTINUTE

2.1. Prezentarea generală a zonelor studiate

În acest subcapitol sunt prezentate zonele studiate menționându-se și motivele pentru care au fost alese.

2.1.1. Prezentare generală a zonei industriale A, Galați, România

Deoarece este important să se identifice impactul activităților industriale asupra mediului trebuie urmărit și minimizat pentru a oferi posibilitatea unei dezvoltări durabile. Datorită acestui lucru, au fost alese locații din jurul complexului industrial, pentru a identifica gradul de poluare a solului și felul în care este influențat de către influențează textura solului, parametri fizico-chimici și condițiile climatice. În plus, au mai fost colectate probe de sol cu fond silvic (4), cu fond urban (5) și cu fond rural (6). Acestea din urmă au fost colectate pentru a compara valorile obținute cu cele din zona industrială. Probele au fost prelevate în luna mai a anului 2009.



Figura 2.1. Zona industrială A, Galați, România

2.1.2. Prezentare generală a zonei B, Parcul Natural Lunca Joasă a Prutului Inferior, Galați, România

Lunca Joasă a Prutului corespunde unui teritoriu în care activitățile antropice, prin specificul lor, pot genera mutații semnificative la nivelul structurii și funcționalității zonei umede care este considerată a fi zonă fragilă ecologic. Din acest motiv este necesar de un control strict al activităților/amenajărilor antropice care utilizează apa pentru diferite folosințe sau ca mediu de descărcare a unor deșeuri, poluarea apei afectând inevitabil calitatea solului și invers.

Localitățile din Lunca Joasă a Prutului (Oancea, Slobozia-Oancea, Vlădești, Brănești, Rogojeni, Vădeni, Cavadinești și Suceveni) au un profil ocupațional preponderent agricol și piscicol, fapt ce favorizează apariția diverselor tipuri de poluanți.



Figura 2.2. Zona de studiu lunca Prutului, Zona B

2.1.3. Zona industrială C, BIOGECO, Gironde, Franța

2.1.3.1. Introducere

După studierea locațiilor de mai sus au fost identificate cantități importante de poluanți, necesitând astfel o remediere ulterioară a acestor probleme. Pentru acest lucru a fost demarat un studiu folosind soluri poluate din zona industrială C, în care a fost studiat comportamentul poluanților după aplicarea unor amendamente specifice. Rezultatele obținute au încurajat recomandarea aplicării amendamentelor conform tipului de poluare identificat. Astfel, a avut loc un transfer de bune practici între țările Uniunii Europene.

2.1.3.2 Materiale și metode folosite în studiul solurilor prelevate din zona C

i. Solul de studiat

Solul este prelevat din Villenave d'Ornon, Gironde, Franța, de pe o platformă de remediere *in situ* numită BIOGECO, experiment început în 1976. În această locație pentru a feri lemnul de insecte și ciuperci era tratat între anii 1913-1980 cu o soluție formată din crom, arsen și cupru (Cr 30%, As 19,9 , Cu 11,1%). În total, 10 ha au fost afectate dintre care 8 au fost repopulate cu diverse plante, doar 2 dintre ele rămânând în activitatea industrială. Zona de studiu este prezentată în Figura 2.3.

ii. Amendamentele aplicate solului poluat

Probele de sol pe care a avut loc studiul au fost tratate cu o serie de amendamente, în vederea micșorării gradului de biodisponibilitate al poluanților.

Probele de pe parcela P3 au fost tratate cu materie organică (OM), dolomită (DL), compus format din materie organică și fier zero-valent (OMZ) și compus format din materie organică și dolomită (OMDL). Aceste tratamente au fost raportate la probele colectate din parcele netratate (UNT).



Figura 2.3. Zona de studiu BIOGECO [Kumpiene et al., 2006]

2.2. Materialele folosite pentru determinarea însușirilor fizice și chimice ale probelor

2.2.1. Analizele realizate în cadrul Centrului European de Excelență pe Probleme de Mediu, din cadrul Facultății de Științe și Mediu, Universitatea „Dunărea de Jos” Galați, România

Pentru determinarea însușirilor fizico-chimice ale solului a fost folosit aparatul Consort Benchtop C862. Acest aparat este certificat ISO 9001:2000 cu numărul BE-0211-317.

2.2.2. Analizele realizate în cadrul Dipartimento di Scienza del suolo e nutrizione della pianta, Università degli Studi Firenze, Italia

Pentru a analiza conductivitatea și pH-ul solului și a soluției solului, s-au folosit conductometrul portabil XS COND 400 °C Data Meter și respectiv Orion Model 620 pH Meter.

2.2.3. Protocolul de lucru a probelor

În această parte a tezei sunt prezentate protocoalele de lucru pentru fiecare metodă folosită în parte.

2.3. Analiza cantitativă și calitativă a elementelor folosind metoda Fluorescenței de Raze X (XRF)

Probele de sol au fost analizate cantitativ și calitativ, identificându-se un număr de 25 de metale majore și minore. Analizele au fost realizate în cadrul Centrului European de Excelență pe Probleme de Mediu din cadrul Facultății de Științe și Mediu, Universitatea Dunărea de Jos Galați.

2.3.1. Protocolul de prelucrare a probelor pentru determinarea elementelor majore și minore utilizând metoda Fluorescenței de Raze X (XRF)

Masa de sol este mojarată până când va trece prin sita de 250 μm. Solul mojarat este încapsulat folosind capsule special realizate pentru analiza XRF [Bosneaga et al., 2009a,b; Ene et al., 2009a, Ene et al., 2011f].

2.3.2. Informații despre dispozitivul folosit Niton XLt

Aparatul folosit a fost Niton XLt din seria 700. Acest aparat portabil este capabil să realizeze atât o analiză cantitativă și calitativă a metalelor grele prezente în probe [Ene et al., 2009a].

2.3. Analiza cantitativă și calitativă a pesticidelor organoclorurate și a hidrocarburilor aromatice polinucleare folosind tehnici gaz cromatografice (GC)

Analizele au fost realizate în cadrul Laboratorului GEOLAB, Institutul de Geologie și Seismologie, Academia de Științe a Moldovei.

2.4. Vizualizarea morfologiei solului folosind Microscopia cu Scanare de Electroni (SEM)

2.4.1. Descrierea dispozitivului folosit Quanta 200

Analiza SEM a fost utilizată ca și o tehnică complementară cu scopul de a identifica structura, morfologia și compoziția matricei solului [Moral et al., 2005]. Aparatul folosit a fost un microscop Model Quanta 200 produs de firma Philips FEI Company, Cehia.

2.5. Metoda de extracție chimică secvențială (SCE)

2.5.1. Obținerea argilei din sol

Pentru extracția argilei s-a pornit de la 200 g de sol.

2.5.2. Protocoalele de extracție chimică secvențială aplicate pe probele de sol și de argilă

Au fost aplicate 3 protocoale: unul pe sol, unul pas cu pas pe sol și unul pe argile.

2.5.3.2. Metode și aparate folosite pentru identificarea elementelor obținute în urma aplicării extracției chimice secvențiale

i. Determinarea elementelor de interes din probă folosind Spectroscopia de Absorbție Atomică (AAS)

Pentru analiza cantitativă a metalelor de interes a fost folosită o metodă care poate identifica elementele prezente în soluții chiar și în concentrații foarte reduse. Aceasta este spectrometria de absorbție atomică realizată utilizând spectrometrul Continuum Source AAS, Analytik Jena CONTRAA 300.

ii. *Utilizarea analizorului Multi C/N pentru determinarea concentrației de carbon și azot din probe*

Au fost realizate analize și pentru conținutul de carbon și azot utilizând aparatul Analyzer Multi N/C 2100 (Multi N/C 2100s) [Renella et al., 2010c].

iii. *Determinarea toxicității probelor utilizând metoda BioTOX*

Toxicitatea biologică a solului, a fost determinată folosind inhibarea luminescentă în *Vibrio Fisheri*. Aceasta a fost realizată utilizând BioTOX™ în concordanță cu ISO a metodei standard ISO 11348-3.

2.7. Rezultate experimentale obținute

Rezultatele obținute în urma aplicării metodelor detaliate în capitolul anterior sunt prezentate în cele ce urmează. Acestea sunt împărțite în funcție de cazul studiat. În figura 2.7 este prezentată o schemă a analizelor realizate în această teză.

În continuare sunt prezentate rezultatele obținute pentru fiecare studiu în parte în urma folosirii metodelor prezentate în Figura 2.7.

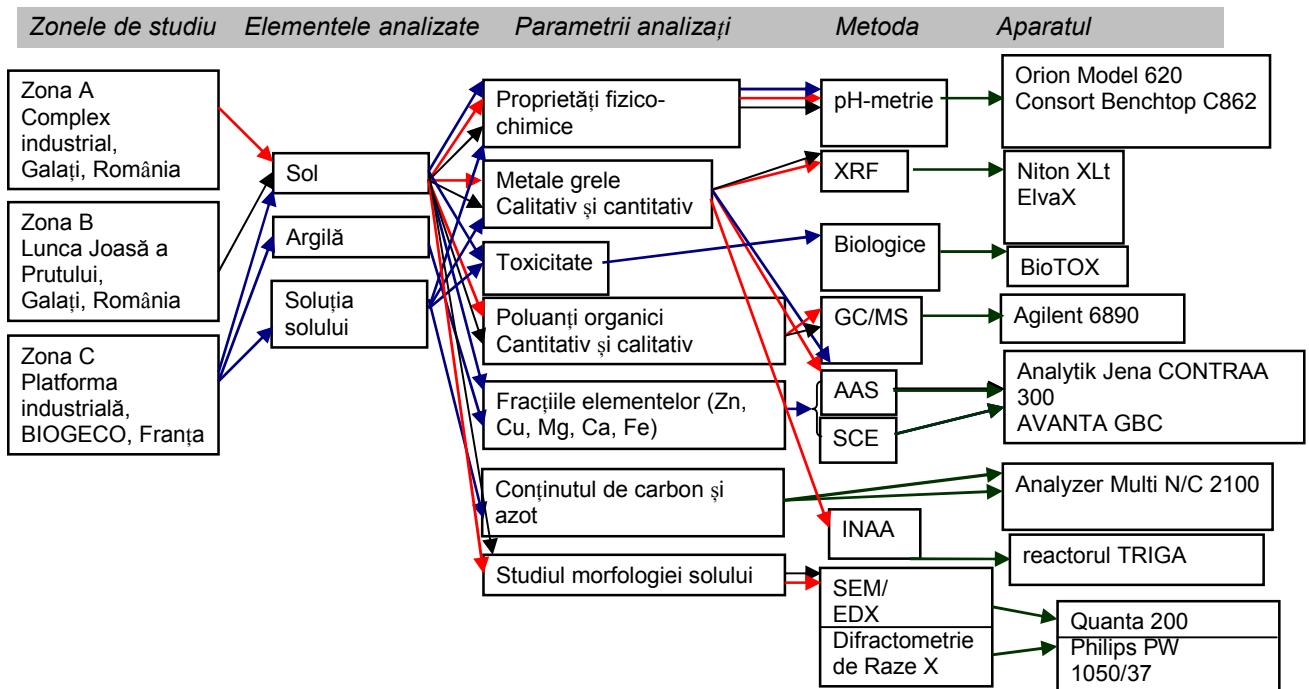


Figura 2.6. Schemă a părții experimentale care se află la baza acestei teze

Capitolul 3

INTERPRETAREA REZULTATELOR

În capitolul de față sunt trasate concluziile rezultatelor obținute în studiile prezentate precedent. Ideile au fost emise după prelucrarea datelor statistice și grafice, utilizând programe precum Microsoft Excel (care aparține pachetului de programe Microsoft Office), Statistical Package for the Social Sciences (SPSS 17.01) și ORIGIN Pro 8. Concluziile și discuțiile sunt prezentate pe subcapitole făcând trimitere directă la subiectul tratat.

3.1. Rezultatele obținute în urma studiului realizat pe solurile colectate din zona industrială A, Galați, România

3.1.1. Proprietățile fizico-chimice ale probelor de sol colectate din zona A

Pentru caracterizarea părții fizice s-au realizat micrografiile folosind tehnica SEM. S-au observat particule mari (5-20 μm) și discrete (0,5-2 μm) cu morfologii plate, nodulare, unghiulare și sferice. Dacă sunt prezente suprafețe netede rezultă faptul că aceste particule fie sunt neacoperite, fie au un strat foarte subțire de substanțe humice. Structura agregatelor este în mare parte uniformă din punct de vedere al dimensiunilor, dar prezintă multe neuniformități la nivelul suprafețelor, nu au pori pronunțați sugerând acoperirea acestora cu materiale humice. Se consideră că agregatele de mari dimensiuni sunt formate din microagregate ținute împreună de substanțele humice.

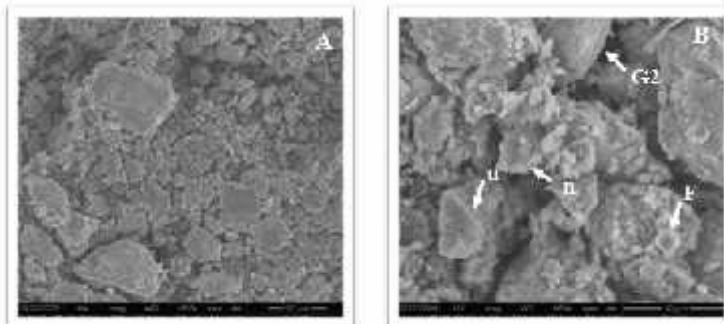


Figura 3.1. Proba 3a (5 cm); (a) micrografie cu mărire de 1000 unde se observă o structură unde predomină cuarțul, n sunt particule cu suprafețe nodulare, r sunt particule cu marginile rotunjite; (b) microfotografie cu mărire de 3000 unde G2 este gips lenticular F reprezintă oxizi de fier, u sunt particule cu suprafețe unghiulare, n particule cu suprafețe nodulare.

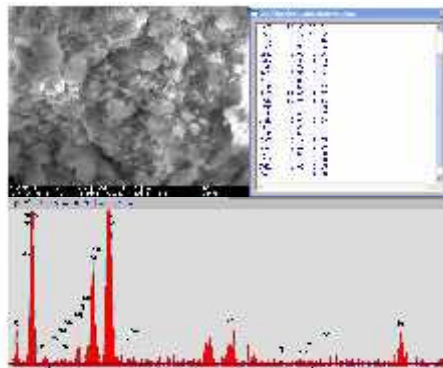


Figura 3.2. Exemplu de spectru obținut folosind metoda SEM/EDX

3.1.2. Interpretarea rezultatelor obținute în studiul zonei A, Galați, România

În Figura 3.3 s-a realizat reprezentarea grafică a totalului concentrației elementelor, pe locații, pe măsură ce acestea se îndepărtează de complexul siderurgic. Se poate observa că locațiile din apropierea complexului siderurgic au concentrații mult mai ridicate în comparație cu fondul silvic. Printre acestea se numără Fe, Ni, Zn, Pb, Cr, Cu și As. De asemenea, se observă că însumat locația 1a are cea mai mare concentrație de elemente, chiar dacă nu se află în apropiata vecinătate a complexului. Acest lucru este datorat direcției majore a vântului care, în majoritatea timpului, bate către sud-vest.

Uniformitatea rezultatelor indică o poluare sistematică de-a lungul unei perioade mai mari de timp [Stafilov et al., 2008].

Factorul de îmbogățire este calculat pentru a obține informații privind poluarea antropică [Stafilov et al., 2008]. Pentru prima dată o formă de calcul a acestuia a fost propusă de către Buat-Menard și Cherselet mai târziu forma acesteia fiind puțin modificată de către Loska [Yahlah-Abanuz, 2011]. Acesta se obține împărțind concentrația determinată de elemente la concentrația aceluiași element determinată la nivel european. Calculul a fost realizat utilizând Microsoft Excel, utilizând formula 3.1.

	Fe	Mn	V	Sr	Rb	Cr	Zn	Sc	Ni	Cu	Pb	As
Fe	1											
Mn	0,95	1,00										
V	0,69	0,71	1,00									
Sr	-0,08	-0,13	0,33	1,00								
Rb	0,63	0,63	0,72	0,31	1,00							
Cr	-0,46	-0,26	0,04	0,44	-0,08	1,00						
Zn	0,85	0,84	0,73	-0,34	0,56	-0,45	1,00					
Sc	-0,36	-0,49	-0,68	-0,11	-0,69	-0,09	-0,54	1,00				
Ni	0,79	0,91	0,82	-0,04	0,65	-0,03	0,81	-0,72	1,00			
Cu	0,63	0,63	0,53	-0,33	0,56	-0,59	0,78	-0,58	0,66	1,00		
Pb	0,79	0,68	0,48	-0,16	0,53	-0,37	0,72	-0,21	0,50	0,30	1,00	
As	0,65	0,67	0,73	0,07	0,69	-0,05	0,73	-0,71	0,77	0,45	0,72	1

Figura 3.3. Matricea de corelație a elementelor pentru complexul industrial siderurgic

Dacă valoarea acestuia este mai mică decât 1 se consideră o îmbogățire scăzută, dacă se află între 1 și 3 avem o poluare moderată iar dacă este mai mare decât 3 avem o îmbogățire antropică mare [Lu și Bai, 2010]. Rezultatele sunt prezentate în Tabelul 3.1.

$$FI = \frac{C_{determinat}}{C_{medie_europeană}} \quad (3.1)$$

Un alt factor calculat pentru identificarea gradului de poluare a solului este de *indexul de geoacumulare*. Acesta este clasificat în șase categorii. Dacă valoarea sa este mai mică decât 0 atunci nu avem poluare, dacă se află între 0 și 1 este nepoluat către ușor poluat, între 1 și 2 este poluat moderat, între 2 și 3 poluat moderat spre puternic, între 3 și 4 poluat puternic, între 4 și 5 poluat puternic până la extrem și mai mare decât 5 extrem de poluat. Gradul de poluare a solului este calculat folosind formula 3.2.

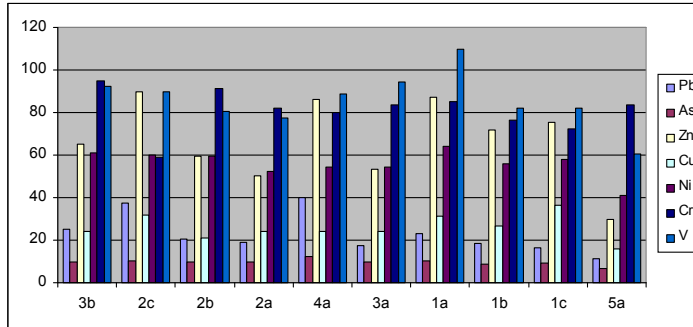


Figura 3.4. Distribuția concentrațiilor însumate pe măsură ce locațiile se îndepărtează de centrul industrial ($\text{mg kg}^{-1}/\text{km}$)

Tabel 3.1. Factorul de îmbogățire obținut pe locații pentru zona A [Sion(Bosneaga) et al., 2011b]

FI	Fe	Mn	V	Sr	Rb	Cr	Zn	Sc	Ni	Cu	Pb	As
MEDIE	1,21	1,27	1,23	0,44	0,82	0,93	1,08	7,13	1,43	1,51	0,95	0,86

$$I_{geo} = \log_2 \frac{C_n}{1.5 B_n} \quad (3.2)$$

unde C_n reprezintă concentrația determinată în studiul de caz, B_n este media europeană obținută pentru elementul n iar $1,5$ este o constantă introdusă pentru a minimiza efectul variațiilor valorilor medii atribuite variațiilor litologice din sol [Lu și Bai, 2010]. Acesta este folosit încă din 1960 de către Muller [Yahlah-Abanuz, 2011]. Între valorile factorului de îmbogățire și ale indexului de geoacumulare a fost obținută o corelație 92%.

Tabel 3.2. Indexul de geoacumulare obținut pe locații pentru zona A [Sion (Bosneaga) et al., 2011a]

I_{Geo}	Fe	Mn	V	Sr	Rb	Cr	Zn	Sc	Ni	Cu	Pb	As
MEDIE	0,81	0,90	0,86	-0,80	0,29	0,48	0,63	3,38	1,09	1,14	0,43	0,36

Valorile obținute pentru concentrațiile determinate în jurul complexului industrial în ceea ce privește indexul de geoacumulare sunt prezentate în Tabelul 3.2.

Indexul de migrație este calculat pentru evaluarea gradului de mobilitate a elementelor folosind formula 3.3:

$$MI = \sum_{i=1}^n \left(\frac{P}{P_T} \right) \cdot d \quad (3.3)$$

unde n reprezintă numărul de straturi de probă, P concentrația elementului din stratul n , P_T concentrația totală pe straturi și d reprezintă adâncimea stratului. În cazul nostru n este egal cu 3 cu valorile variind între 0,3, 5 și 30 cm. Acest factor poate varia de la 1, dacă elementul este acumulat în întregime în primul centimetru și maxim până la 30 dacă acesta se află acumulat în întregime în ultimii 30 de centimetri. Potențialul de migrare pentru pânza freatică se clasifică, în funcție de valorile obținute, în 4 clase: A (<5 cm) foarte mic, B (5-10 cm) moderat, C (10-20 cm) mare și D (>20 cm) foarte mare [Lu, 2005]. Potențialul de mobilitate depinde de sol și de specia elementului.

O altă ecuație folosită pentru *gradul de contaminare* a solului este cea propusă de Hakanson prezentată în forma de mai jos:

$$C_f = \frac{C_0}{C_n} \quad (3.4)$$

unde C_0 este media conținutului de metale de la cel puțin 5 zone de prelevare a probelor iar C_n este concentrația elementului din crusta pământului. În funcție de valoarea factorului de contaminare, aceasta se împarte în următoarele categorii: <1 contaminare scăzută, $1 \leq C_f < 3$ contaminare moderată; $3 \leq C_f < 6$ contaminare considerabilă; $6 \geq C_f$ contaminare foarte mare [Yahlah-Abanuz, 2011].

După calculul gradului de contaminare, majoritatea elementelor sunt incluse în categoria de contaminare moderată. Excepția o face nichelul care se află în clasa poluării considerabile.

Tabel 3.3. Valorile factorului de contaminare pentru probele colectate din jurul complexului siderurgic

Element	V	Cr	Zn	Ni	Cu	Pb	As
Cf	1,47	1,34	1,36	3,21	2,09	1,07	1,41

Factorul de contaminare oferă informații despre contaminarea mediului pentru un singur element. Suma tuturor factorilor de contaminare a tuturor elementelor oferă *gradul de contaminare* (C_{deg}) a mediului investigat. Gradul de contaminare este împărțit în patru grupe: $C_{deg} < 8$ avem un nivel de contaminare scăzut, $8 \leq C_{deg} < 16$ un grad moderat de contaminare, $16 \leq C_{deg} < 32$ un grad de contaminare considerabil, $32 \geq C_{deg}$ un grad foarte mare de contaminare.

$$C_{deg} = \sum C_f = 11,95 \quad (3.5)$$

Conform valorii obținute pentru gradul de contaminare, zona studiată din jurul complexului siderurgic prezintă un grad moderat de poluare.

Indexul integrat al poluării folosește media factorului de îmbogățire a elementelor pentru o zonă de prelevare anume. Astfel el se poate întâlni ca fiind ≤ 1 cu un nivel mic de poluare, $1 < IIP \leq 2$ un nivel moderat al poluării, $2 < IIP \leq 5$ un nivel ridicat al poluării și $IIP \geq 5$ un nivel al poluării foarte ridicat [Yahlah-Abanuz, 2011].

Tabel 3.4. Valorile indexului integrat al poluării pentru solurile colectate din jurul complexului industrial

FI	1a	1b	1c	2a	2b	2c	3a	3b	4a
IIP	1,65	1,64	1,39	1,60	1,46	1,82	1,44	1,62	1,55

Valorile obținute pentru indexul integrat al poluării coincid cu valoarea coeficientului de contaminare indicând un nivel moderat al poluării.

3.1.2.1. Metale grele

i. Arsen

În Figura 3.4 este prezentat un grafic comparativ între valorile obținute pe cele trei adâncimi, media europeană și limitele impuse de legislație. În cazul nostru în toate locațiile analizate acesta a depășit valorile normale prevăzute de lege, însă nici o locație nu a avut concentrația de arsen mai mare decât media europeană. Cele mai mici valori sunt determinate pentru locația 5a, iar maximul este obținut pentru locația 4a.

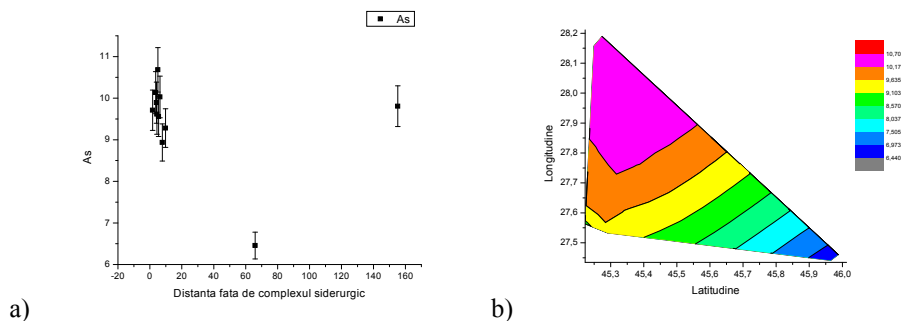


Figura 3.5. a) Reprezentare grafică a As cu eroarea de 5% din valoarea concentrațiilor b) Reprezentarea spațială a concentrațiilor de As

ii. Crom

În Figura 3.5 este reprezentat grafic elementul crom, comparativ cu valorile obținute pe cele trei adâncimi, media europeană și limitele impuse de legislație. Valorile cromului depășesc în toate locațiile limitele normale prevăzute de lege. Valorile maxime se întâlnesc la locația 6a și cele minime la locația 2c. Peste media europeană s-au găsit sublocațiile 2b și 3b.

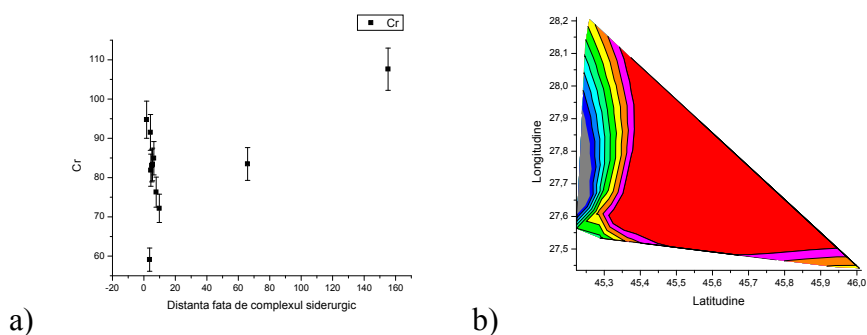


Figura 3.6 a) Reprezentare grafică a Cr cu eroarea de 5% din valoarea concentrațiilor b) Reprezentarea spațială a concentrațiilor de Cr

iii. Cupru

În Figura 3.6 este prezentat graficul comparativ între valorile obținute pe cele trei adâncimi, media europeană și limitele impuse de legislație. De exemplu doar în locațiile 1c și 2c au fost detectate concentrații mai ridicate. Din graficul distribuției spațiale se poate observa faptul că valorile cele mai mari ale concentrațiilor se întâlnesc în imediata apropiere a complexului siderurgic indicându-l pe acesta ca fiind principala sursă. Locațiile cele mai afectate fiind cele care se află pe direcția majoră a vântului.

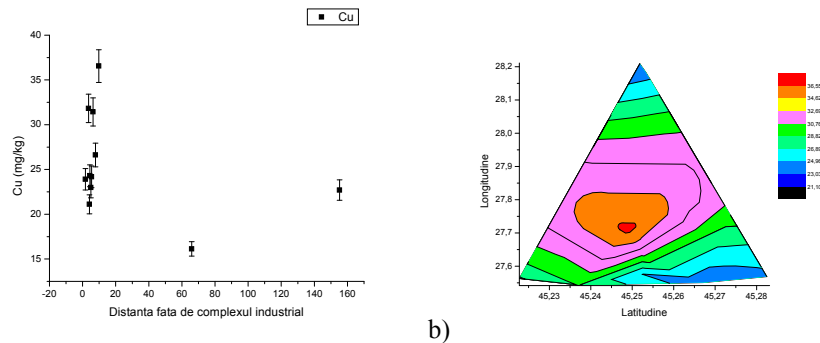


Figura 3.7 a) Reprezentare grafică a Cu cu eroarea de 5% din valoarea concentrațiilor b) Reprezentarea spațială a concentrațiilor de Cu

iv. Nichel

În Figura 3.7 este prezentat graficul comparativ între valorile obținute pe cele trei adâncimi, media europeană și limitele impuse de legislație. Nichelului în acest studiu, prezintă concentrații foarte mari exceptând locația 5a pentru care concentrația este aproape egală cu media europeană. Maximul a fost atins la locația 1a și la 3b. Din distribuția spațială se poate observă că în jurul complexului industrial sunt prezente cele mai ridicate valori ale nichelului.

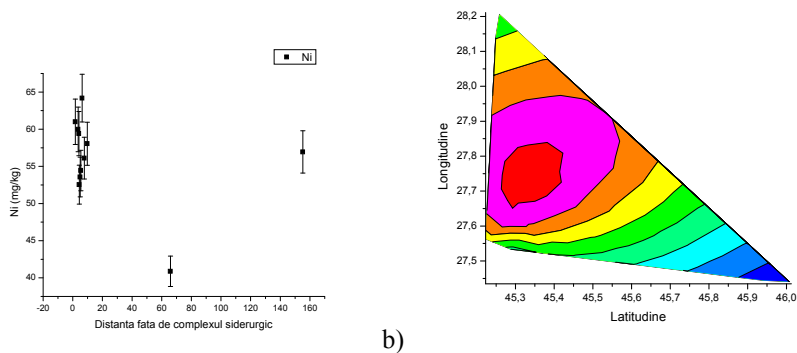


Figura 3.8 a) Reprezentare grafică a Ni cu eroarea de 5% din valoarea concentrațiilor b) Reprezentarea spațială a concentrațiilor de Ni

v. Plumb

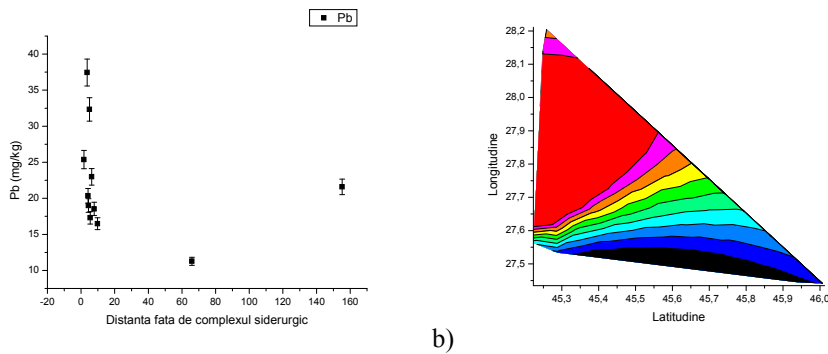


Figura 3.9 a) Reprezentare grafică a Pb cu eroarea de 5% din valoarea concentrațiilor b) Reprezentarea spațială a concentrațiilor de Pb

În Figura 3.9 este prezentat graficul comparativ pentru valorile obținute pe cele trei adâncimi, media europeană și limitele impuse de legislație. Acesta se află sub limita normală pentru sublocațiile: 1b, 1c, 2a, 3a și 5a.

Locațiile în care concentrațiile de Pb depășesc media europeană și valorile normale admise de lege sunt 1a, 2c, 3b și 4.

vi. Vanadiu

În Figura 3.10 este prezentat un grafic comparativ între valorile obținute pe cele trei adâncimi, media europeană și limitele impuse de legislație. În acest caz toate concentrațiile obținute au depășit limitele normale precizate de către legislația română. În locațiile 3a și 3b sunt aproape depășite valorile pragului de intervenție, iar pentru 1a este depășită această valoare.

În toate cazurile, exceptând locația 5a, este depășită media europeană. Deoarece vanadiul este folosit la oțeluri aliate, se poate observa din distribuția spațială a elementului că principala sursă în acest caz este complexul industrial.

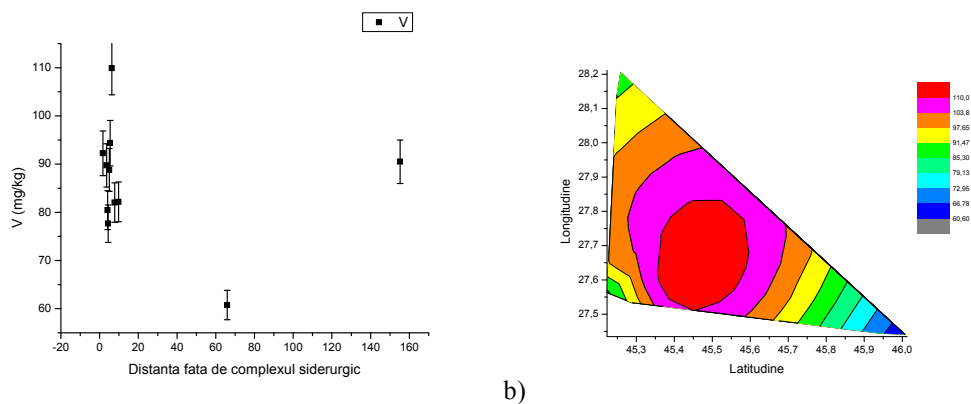


Figura 3.10 a) Reprezentare grafică a V cu eroarea de 5% din valoarea concentrațiilor b) Reprezentarea spațială a concentrațiilor de V

vii. Zinc

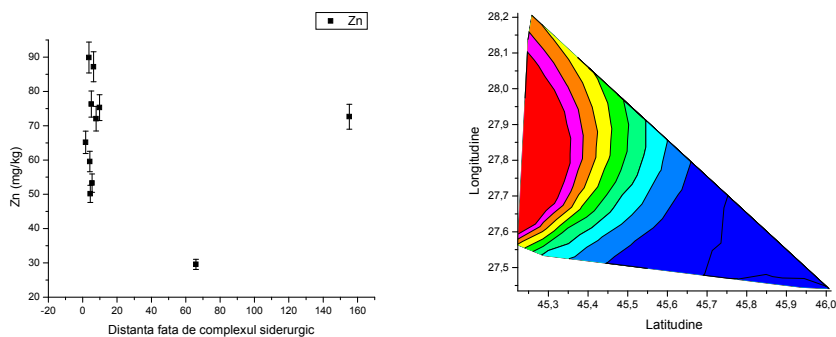


Figura 3.11 a) Reprezentare grafică a Zn cu eroarea de 5% din valoarea concentrațiilor b) Reprezentarea spațială a concentrațiilor de Zn

În Figura 3.11 este prezentat un grafic comparativ între valorile obținute pe cele trei adâncimi, media europeană și limitele impuse de legislație. În acest studiu, zincul la fel ca și cuprul, este un element care nu a depășit valorile normale prevăzute de legislație. Concentrații mai mari au fost întâlnite pentru 1a și 2c, iar minimum a fost înregistrat pentru locația 5.

3.1.2.2. Poluanți organici persistenti (POP)

i. Starea poluării cu Hidrocarburile Aromatice Polinucleare (HAP)

Cei șapte poluanți reprezintă 49,89% din concentrația totală de HAP-uri. Fenantren a fost identificat pentru locațiile 1a (24,67%), 1b (26,30%), 1c (58,53%), 2a (66,83%), 3b (14,33%), 4 (16,23%), 5 (83,96%) și 6 (33,45%). Benzo[b]fluoranten-ul prezintă maximele pentru locațiile 2b (16,04%), 2c (15,33%) și 3a (13,90%) [Ene et al., 2011f].

În plus au fost înregistrate procentaje mari și de fluoraten (aprox. 13%), fluoren (aprox. 11%), piren (12-13%), benzo[ghi]perilen (10-15%).

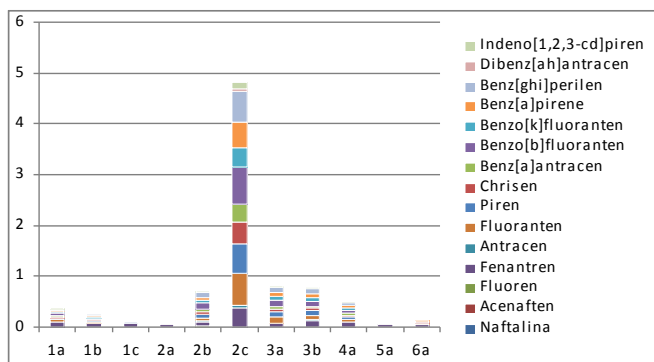


Figura 3.12. a) HAP obținute pe locații

Astfel HAP-rile cu două nuclee au fost înregistrate procentual ca fiind doar 1,3%, dintre cele cu trei nuclee egal cu 17,66%, cele cu patru nuclee egal cu 28,36%, cu cinci nuclee 34,6% și cu șase nuclee 18,07%. Prin urmare există un procent total de 19% de HAP-uri ușoare și unul de 81% de HAP-uri grele, din totalul de HAP-uri obținut.

Conform claselor adoptate de IARC în ceea ce privește riscul carcinogenic asupra sănătății umane, clasa 2A reprezintă 17,51%, 2B 19,47% și 2C 56,74%.

Figura 3.12 prezintă faptul că naftalina nu are nimic în comun cu ceilalți. Corelații foarte bune (0,96-0,99) prezintă poluanți precum : fenantren, antracene, fluoranten, piren, chrișen, benzo(a)antracene, benzo(k)fluoranten, benzo(a)piren benzo(g,h,i)perilen, indeno(1,2,3-cd)piren și dibenzo(a,h)antracene. Acenaften prezintă corelații slabe cu restul elementelor iar fluorenele prezintă corelații peste 0,5 cu restul poluanților. Corelațiile dintre elementele cu greutate moleculară mare precum BkF, IP, BaP pot avea ca sursă comună procesele de combustie, BkF, IP, Fla și Pyr combustia de produse petroliere iar Fla, Pyr și BaP incinerarea de cărbune [Rajput și Lakhani, 2009].

Pentru identificarea surselor s-a calculat rația caracteristică moleculară prezentă în Tabel 3.5 și s-au comparat rezultatele obținute de la alte studii prezente în Tabel 3.6.

	Nap	Ace	Flu	Phen	Ant	Fla	Pyr	Chy	BaA	BbF	BkF	BaP	BghiP	DbA	IP
Nap	1														
Ace	-0,50	1,00													
Flu	-0,33	0,05	1,00												
Phen	-0,25	0,17	0,69	1,00											
Ant	-0,28	0,17	0,78	0,99	1,00										
Fla	-0,23	0,19	0,63	0,98	0,97	1,00									
Pyr	-0,23	0,20	0,62	0,98	0,97	1,00	1,00								
Chy	-0,24	0,16	0,64	0,99	0,97	1,00	1,00	1,00							
BaA	-0,24	0,16	0,64	0,99	0,97	1,00	1,00	1,00	1,00						
BbF	-0,21	0,15	0,64	0,99	0,97	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00					
BkF	-0,22	0,18	0,64	0,98	0,97	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00				
BaP	-0,24	0,19	0,65	0,99	0,98	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00			
BghiP	-0,21	0,17	0,65	0,99	0,98	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00		
DbA	-0,18	0,20	0,63	0,98	0,96	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	1,00	
IP	-0,21	0,18	0,66	0,99	0,98	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,99	1

Figura 3.13. Matricea de corelație pentru HAP pentru zona A

Tabel 3.5. Rația caracteristică moleculară pentru zona A

Raport	Fla/(Fla+Pyr)	IP/(IP+BghiP)	BaA/(BaA+Chy)	BaP/(BaP+Chy)	Anth/(Anth+Phe)*	IP/BghiP	BaP/BghiP
Medie	0,51	0,22	0,46	0,56	0,07	0,28	0,78

*[Chen et al., 2005]

După calculul rației caracteristice moleculare se poate observa faptul că majoritatea HAP-urilor sunt incluse la sursa de combustie la temperaturi ridicate și benzină.

ii. Poluarea cu pesticide în studiul de caz zona industrială A

În majoritatea cazurilor, α -HCH (43%) a avut, dintre compuși, concentrația predominantă pentru majoritatea sublocațiilor (1a, 2c, 3a, 3b, 4, 5).

Ținând cont de tot studiul s-a obținut o cantitate mai mică de HCH decât de DDT. În general, DDT-ul este folosit ca și insecticid. În studiile realizate pe solurile din România este unul dintre cei mai frecvenți întâlniți poluanți [Ferencz și Balog, 2010].

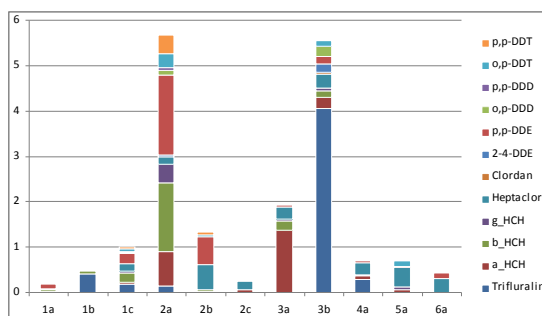


Figura 3.14. Totalul de DDT și HCH pe locații pentru zona A

Valorile cele mai mici ale concentrațiilor de poluanți organici persistenti se regăsesc la locația 5a (fond silvic). De asemenea, în acest caz nu au fost prezente cantități însemnate de HAP-uri.

Concentrații ridicate de HAP întâlnim în cazul locației 4 (fond urban). În ceea ce privește fondul agricol 6 s-au obținut cantități importante de DDT, indicând prezența acestora în uzul fermierilor ca pesticid. Deoarece este o zonă retrasă față de trafic și activitate industrială acest aspect se reflectă printr-o cantitate mai mică de HAP.

Locația 2a prezintă cele mai ridicate concentrații de HCH și de DDT. Acest lucru se poate explica pe baza faptului că probele au fost prelevate de pe un teren agricol, în plus, locația 2a se află pe una din direcțiile dominante ale vântului.

3.1.3. Evaluarea gradului de poluare a sublocațiilor 1 a, 1b și 1c

Locația 1 este situată la distanța cea mai mare față de complexul siderurgic (exceptând probele de control 5a și 6a). Chiar dacă este cel mai îndepărtat punct față de complexul industrial, acesta conține sublocația 1a pentru care însumat se găsește cea mare concentrație de elemente obținute pe acest studiu de zonă.

Tabel 3.7. Valorile indexului de migrație pentru locațiile 1a, 1b și 1c

MI	Pb	As	Zn	Cu	Ni	Fe	Cr	V	Mn
1a	9,4	14,04	9,75	11,18	12,69	11,81	11,5	13,15	12,28
1b	11,98	10,62	10,91	11,12	13,56	12,11	11,42	11,42	11,83
1c	12,05	11,56	10,35	9,83	11,39	11,5	11,63	11,67	11,61

Sublocația 1a prezintă între 0-5 cm concentrațiile maxime pentru elemente precum: Pb, Zn, Cr, Cu. În ultimii 30 de centimetri se întâlnesc valorile maxime pentru elemente precum: As, Ni, V și Mn. Valoarea pH-ului este egală cu 8,44 unități, conductivitatea este egală cu 127,4 ($\mu\text{S cm}^{-1}$), rezistivitatea egală cu 7,84 ($\text{k}\Omega\cdot\text{cm}$) și cantitatea de săruri dizolvate egale cu 75,6 (mg l^{-1}).

Sublocația 1b prezintă în primii 5 cm pentru elementele As și Zn concentrații maxime. În ultimii 30 cm se întâlnesc elementele Pb, Ni, Fe și Mn cu concentrații maxime. Valorile pH-ului sunt de 8,85 unități, rezistivitatea egală cu 5,88 ($\text{k}\Omega\cdot\text{cm}$), conductivitatea egală cu 170 ($\mu\text{S cm}^{-1}$) iar totalul sărurilor dizolvate egal cu 100,8 (mg l^{-1}).

Sublocația 1c prezintă valori maxime pentru As și Fe în primii 0-5 cm. Pentru 1c nu există nici un maxim la 30 de centimetri. Valorile pH-ului sunt egale cu 8,66 unități, rezistivitatea egală cu 7,98 ($\text{k}\Omega\cdot\text{cm}$), conductivitatea egală cu 125,3 ($\mu\text{S cm}^{-1}$) iar totalul sărurilor dizolvate egal cu 74,2 (mg l^{-1}). Valorile prezentate mai sus încadrează solul cu un pH moderat alcalin.

4.1.3.1. Concluziile studiului privind poluarea locației 1

La nivelul sublocației 1a avem o tendință de descreștere a concentrației de Cr indicând o acumulare actuală a acestuia. În celelalte locații la adâncimea de 5 cm sunt prezente cele mai înalte concentrații iar pentru prima și ultima valoare se păstrează aceeași tendință ca aceea de la 1a. Acest lucru se poate datora unei poluări mai vechi sau a unei ploii acide care a indus precipitarea cromului. Nichelul este un element foarte mobil, prezentând mai ales în locațiile 1a și 1b concentrații scăzute în stratul de suprafață și mai ridicate în stratul de 30 cm. Concentrația maximă de elemente se

datorează în mare parte faptului că 1a se află la sud, iar vântul în general bate din direcția nord spre sud.

Datorită faptului că solul prezintă proprietăți chimice cu valori normale pentru locația 1a în mod normal au migrat și elemente precum Rb a cărui concentrație crește pe verticală, indicând o mobilitate mare. În același mod se comportă și Sr, Ni, Fe, Mn, V, Sc și Ca. *Sublocația 1b* fiind cu precădere de natură argiloasă, elementele au avut diferite tendințe de migrare, majoritatea fiind imobilizate datorită acestui lucru. Astfel, Sr are valorile crescătoare pe verticală, în mod identic s-au comportat și Rb, Ni, Fe, Ti, mobilitate relativ scăzută având elemente precum Zn, Cu, V și Ca.

Pentru *sublocația 1c*, în majoritatea cazurilor, concentrațiile elementelor au valorile maxime pentru 5 cm. Acest lucru se poate datora prezenței sulfului sau a unui orizont superior format preponderent din argilă. Probele de sol au fost analizate și în vederea obținerii concentrației poluanților organici persistenti (POP) precum HCH, DDT și HAP.

Elemente precum fenantren, antracen, fluorantren și piren apar în urma unor procese precum combustia uleiului, incinerări și din arderea miriștilor.

În comparație cu Choi, S.D. et al., (2007), în cazul zonei A s-au găsit și elemente mai grele cu 5-6 nuclee precum benzo[f-k]fluoranten, benzo[ghi]perilen, dibenz[ah]antracen, indeno[1,2,3-cd]piren, selectiv valabil pentru sublocația 1c.

În ceea ce privește poluarea cu hidrocarburilor aromatice polinucleare, în cazul locației 1 avem un total de $0,72 \text{ mg kg}^{-1}$, reprezentând 8,15% din totalul de HAP-uri înregistrate în acest studiu. Dintre acestea 51% îi întâlnim la locația 1a, 36% locația 1b și 13% la locația 1c.

Concentrația totală de pesticide DDT și HCH este de $0,62 \text{ mg kg}^{-1}$ ($0,41 \text{ mg kg}^{-1}$ DDT și $0,21 \text{ mg kg}^{-1}$ HCH). Pentru 1a se întâlnesc 28% și 21% din totalul de DDT respectiv HCH. În cazul acestei locații valorile de DDT sunt mai mari decât cele de HCH. Locația 1b are suma concentrațiilor de DDT egală cu 0, iar concentrația de HCH reprezintă 23% din total. Locația 1c prezintă 72% și 56% din DDT și respectiv HCH.

În ceea ce privește HAP-urile, valorile normale în conformitate cu legislația sunt depășite de către chrisen (1a și 1b), naftalină (1b), benzo[a]antracen (1a, 1b), benzofluoranten (1a, 1b, 1c), benzoperilen (1a, 1b și 1c), benzopiren (1a și 1b), fluoranten (1a și 1c), indeno(1,2,3)piren (1a), fenantren (1a, 1b și 1c) și piren (1a și 1b). Totalul de HAP-uri în mod normal nu trebuie să depășească $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$. Pentru locația 1a, totalul de HAP-uri este de $0,37 \text{ mg kg}^{-1}$, valoare aflată între limita normală și pragul de alertă, pentru 1b este de $0,26 \text{ mg kg}^{-1}$ și pentru 1c de $0,096 \text{ mg kg}^{-1}$.

Valorile pesticidelor organoclorurate depășesc limitele normale pentru Σ DDT în locația 1c iar pentru Σ HCH în 1a, 1b și 1c.

3.1.4. Evaluarea gradului de poluare a sublocațiilor 2a, 2b și 2c

Sublocația 2a prezintă pentru elementele Pb, Zn, Mn, Cr, Ti valori maxime la solul de suprafață iar pentru orizontul de 30 cm se întâlnesc concentrații maxime pentru elementele Sr, Rb, As, Cu, Ni, Fe, V, Sc, Ca și K. Pentru această sublocație valoarea pH-ului este de 8,48 unități, a conductivității de $104,1 (\mu\text{S cm}^{-1})$, a rezistivității $9,61 (\text{k}\Omega.\text{cm})$ și a conținutului total de săruri dizolvate de $61,4 (\text{mg l}^{-1})$. Astfel solul este slab alcalin, cu un caracter preponderent nisipos, cu un conținut relativ scăzut în săruri dizolvate.

Sublocația 2b prezintă concentrații maxime în solul de suprafață pentru elementele Sr, Pb, Zn, Cu, Mn, Cr, Sc și Ca iar pentru orizontul de 30 cm se întâlnesc concentrații maxime pentru elementele Rb, As, Ni, V, Ti și K. În plus pentru orizontul 30 cm s-a întâlnit mercurul în concentrație de $5,11 \text{ mg kg}^{-1}$. Locația 2b are valoarea pH-ului egală cu 8,4 unități, a conductivității

de 120,5 ($\mu\text{S cm}^{-1}$), a rezistivității 8,30 ($\text{k}\Omega\cdot\text{cm}$), și a conținutului total de săruri dizolvate de 71,5 (mg l^{-1}).

Sublocația 2c prezintă valori maxime pentru solul de suprafață pentru elemente precum Pb, Zn, Fe, Mn, V, Sc și Ca iar pentru orizontul 30 cm se întâlnesc concentrațiile maxime pentru elementele Sr, Cu, Cr, Ti și K. Sublocația 2c are valoarea pH-ului egală cu 8,84 unități, a conductivității de 122 ($\mu\text{S cm}^{-1}$), a rezistivității 8,22 ($\text{k}\Omega\cdot\text{cm}$) și a conținutului total de săruri dizolvate de 72 (mg l^{-1}). Astfel solul este moderat alcalin, cu o structură nisipos argiloasă, la suprafață cu structura nisipoasă, și apoi pe la 5 cm se observă prezența unui strat de argilă.

Tabel 3.8. Valorile indexului de migrație pentru sublocațiile 2a, 2b și 2c

MI	Pb	As	Zn	Cu	Ni	Fe	Cr	V	Mn
2a	10,46	12,45	11,07	13,02	13,87	12,294	10,73	12,17	11,56
2b	10,14	12,80	11,20	11,51	13,04	11,453	10,91	12,41	10,70
2c	9,43	11,87	10,05	12,41	12,53	10,909	13,67	11,25	10,82

3.1.4.1. Concluziile trasate în urma studiului realizat pentru locația 2

Locația 2 este situată la V și SV față de complexul industrial și a prezentat anumite concentrații mai mari mai ales pentru sublocația 2c care se află aproape de poarta de sud a complexului siderurgic.

Urmărind și valorile factorului de îmbogățire se poate observa că în majoritatea cazurilor avem valori mai mari, indicând o poluare antropică mult mai intensă. În cazul locației 2c se găsesc cele mai mari concentrații de Pb, Zn, Cu, Fe, Mn, V, Sc, Ca și K. Astfel se observă faptul că direcția de propagare a vântului este foarte importantă în cazul migrării elementelor pe orizontală.

Un alt factor important este structura solului care în funcție de constituenții principali permite sau nu migrarea elementelor către pânza freatică sau plante. Prin urmare întâlnim la locația 2c un caz în care la suprafață predomină nisipul iar la 5 cm se găsește un strat mai argilos care împiedică anumite elemente precum Rb, Pb, As și Ni să migreze în orizontul inferior al solului, în partea de 30 cm găsindu-se concentrații mai mici. Dintre toate elementele cu cele mai mari îmbogățiri se numără Cr, Ni, Cu, Fe, V și Zn. HAP-uri a fost localizat în sublocația 2c, reprezentând poarta de sud a complexului siderurgic.

Ca și în cazul poluanților anorganici, textura solului este importantă și pentru poluanții organici. Astfel în cazul sublocației 2c unde solul este preponderent argilos, există o strânsă corelație cu poluantul antracen, astfel acesta fiind puternic concentrat în stratul subțire de suprafață, descrescând pe adâncime. Același lucru l-au observat și [Pilla et al., 2009]. Corelație pozitivă cu argila au mai prezentat și poluanții fluoren, fenantren, fluoranten, chrisen, benzo[a]antracen, benzo[b-k]fluoren, benzo[a]piren, benzo[ghi]perilen, dibenz[ah]antracen, indeno[1,2,3-cd]piren. În ceea ce privește poluarea cu hidrocarburile aromatice polinucleare în cazul locației 2 avem un total de 5,98 mg kg^{-1} , reprezentând 67,3% din totalul de HAP-uri înregistrate în acest studiu. Dintre care 1,02% îi întâlnim la sublocația 2a, 12,01% locația 2b și 54,27% la sublocația 2c.

Concentrația totală de pesticide DDT și HCH este de 16,774 mg kg^{-1} (8,877 mg kg^{-1} DDT și 2,7 mg kg^{-1} HCH). Pentru 2a se întâlnesc 59% și 50% din totalul de DDT respectiv HCH. Pentru 2b se întâlnesc 16,57% și 1,21% din totalul de DDT respectiv HCH. Locația 2c nu prezintă concentrații de DDT iar concentrațiile de HCH reprezintă 1,23% din total. În cazul acestei locații valorile de DDT sunt mai mari decât cele de HCH.

În ceea ce privește HAP-urile valorile normale în conformitate cu legislația sunt depășite la locația de către chrisenul (2b și 2c), benzo[a]antracen (2b și 2c), benzofluoranten (2b și 2c),

benzoperilen (2a, 2b și 2c), benzopiren (2b și 2c), fluoranten (2b și 2c), indeno(1,2,3)piren (2b și 2c), fenantren (2b și 2c), piren (2c). Totalul de HAP-uri în mod normal nu trebuie să depășească 0,1 mg kg⁻¹. Pentru locația 2b Σ PAH este de 1,07 mg kg⁻¹ și pentru 2c de 4,82 mg kg⁻¹. Această locație se află la cea mai mică distanță față de complexul industrial și la Sud, lucru care a dus la acumularea sistematică a poluanților organici în această locație.

Valorile pesticidelor organoclorurate depășesc limitele normale pentru ΣDDT în locațiile 2a și 2b. Unde pentru locația 2a, valoarea pentru ΣDDT egală cu 2,31 mg kg⁻¹ depășește pragul de intervenție pentru zone sensibile care este egal cu 1 mg kg⁻¹. Iar pentru ΣHCH pentru locația 2a egală cu 2,51 mg kg⁻¹ avem depășit pragul de intervenție pentru zonele sensibile. Pentru 2b, ΣDDT este de 0,64 mg kg⁻¹ valoare care depășește pragul de intervenție pentru zonele sensibile care este egal cu 0,5.

3.1.5. Evaluarea rezultatelor obținute în cazul locațiilor 3a și 3b

Sublocația 3a prezintă valori maxime la suprafață pentru elementele: Pb, Hg, Zn, Cu, Mn, V, Ti și K iar pentru adâncimea de 30 cm se întâlnesc concentrațiile maxime pentru elementul Ca. Pentru orizontul 0 cm mercurul a fost găsit în concentrație de 4,9 (mg kg⁻¹). Pentru 3a valoarea pH-ului este de 8,56 unități, a conductivității de 92,8 (μS cm⁻¹), a rezistivității de 10,78 (kΩ.cm), și a conținutului total de săruri dizolvate de 55 (mg l⁻¹). Astfel, solul este slab alcalin, cu un caracter preponderent nisipos și, prin urmare, cu un conținut scăzut în săruri dizolvate.

Tabel 3.9. Valorile indexului de migrație pentru sublocațiile 3a și 3b

MI	Pb	As	Zn	Cu	Ni	Fe	Cr	V	Mn
3a	16,3	16,04	14,84	17,62	18,42	17,84	16,35	15,18	16,31
3b	10,24	12,64	11,08	12,22	11,56	11,57	10,69	12,19	11,33

Sublocația 3b în solul de suprafață se întâlnesc valorile maxime pentru elementele: Pb, Zn, Fe, Mn, Cr, Sc, Ca și K iar la 30 cm adâncime se întâlnesc concentrațiile maxime pentru elementele Rb și As. Pentru adâncimea de 5 cm s-a întâlnit mercurul în concentrație de 5,74 (mg kg⁻¹). Pentru 3b valoarea pH-ului este de 8,37 unități, a conductivității de 102,9 (μS cm⁻¹), a rezistivității de 9,72 (kΩ.cm) și a conținutului total de săruri dizolvate de 60,8 (mg l⁻¹). Astfel, solul este slab alcalin, cu un caracter preponderent argilos, cu un conținut scăzut în săruri dizolvate.

3.1.5.1. Concluziile trasate în urma studiului locație 3

Mercurul de obicei se găsește în cantități foarte mici în sol, fiind concentrat în soluri organice mai degrabă decât cele nisipoase. Acesta intră în mediu pe mai multe căi, printre care: depuneri atmosferice, pesticide pe bază de Hg, depuneri industriale etc. Depunerile de la suprafața solului depind de originea solului și de sursa de poluare [Kabata-Pendias, 2007].

În ceea ce privește poluarea cu hidrocarburi aromatice polinucleare în cazul locației 3 avem un total de 1,61 (mg kg⁻¹) reprezentând 18% din totalul de HAP-uri înregistrate în acest studiu, dintre care 51% îi întâlnim la sublocația 3a și 49% la sublocația 3b.

Concentrația totală de pesticide (DDT și HCH) este de 2,37 (mg kg⁻¹) (0,40 mg kg⁻¹ DDT și 1,97 mg kg⁻¹HCH). Pentru 3a sunt identificate 13% și 82% din totalul de DDT respectiv HCH iar pentru 3b se întâlnesc 87% și 12% din totalul de DDT respectiv HCH. În cazul acestei locații valorile de HCH sunt mai mari decât cele de DDT. Aldrinul și dieldrinul nu mai sunt folosite în

România conform legislație, lucru confirmat de faptul că s-au aflat sub limita de detecție a aparatului.

În ceea ce privește HAP-urile, valorile normale în conformitate cu legislația sunt depășite pentru ambele locații (3a și 3b) de către chrisen, benzo[a]antracen, benzofluoranten, benzoperilen, benzopiren, fluoranten, indeno(1,2,3)piren și fenantren. Totalul de HAP-uri în mod normal nu trebuie să depășească $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$, pentru locația 3a Σ PAH fiind de $0,82 \text{ (mg kg}^{-1}\text{)}$ iar pentru 3b fiind de $0,79 \text{ (mg kg}^{-1}\text{)}$. Valorile pesticidelor organoclorurate depășesc limitele normale pentru Σ DDT în sublocația 3b iar Σ HCH pentru 3a și 3b. În cazul sublocației 3 valorile de poluanți organici sunt mai scăzute atât cumulativ cât și individual decât în cazul locațiilor precedente.

3.1.6. Comparație realizată între rezultatele obținute folosind metodele AAS și EDXRF și INAA

În vederea realizării unor completări a studiului și de identificare a compatibilității dintre metode, probele de sol studiate în cazul complexului industrial, au fost analizate folosind și metodele AAS, EDXRF și INAA.

3.1.6.1. Comparația rezultatelor obținute folosind metodele XRF și AAS

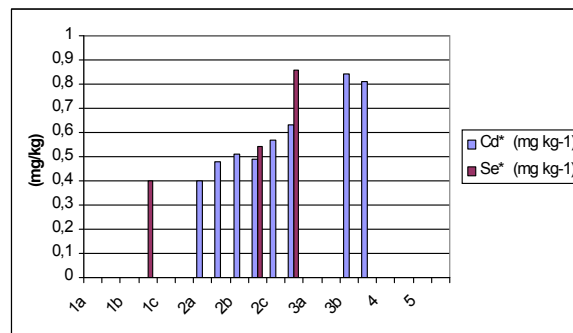


Figura 3.15. Concentrațiile pentru elementele Cd și Se, obținute folosind tehnica AAS

Valorile concentrațiilor obținute folosind cele două metode, sunt corelate pozitiv cu o valoare egală cu 0,98. Acest lucru se poate observa și din Figura 3.15.

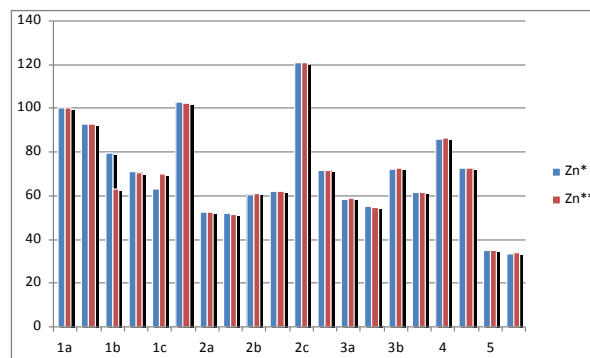


Figura 3.16. Concentrațiile pentru elementul Zn, obținute folosind cele două metode XRF* și AAS**

Valorile concentrațiilor obținute pentru plumb folosind cele două metode, sunt corelate pozitiv cu o valoare egală cu 0,99. Acest lucru se poate observa și din Figura 3.16 [Ene et al., 2009].

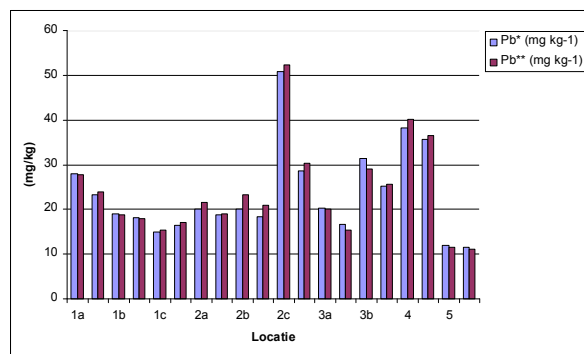


Figura 3.17. Concentrațiile obținute pentru elementul Pb, obținute folosind cele două metode XRF* și AAS**

3.1.6.2. Comparație realizată între rezultatele obținute folosind metoda XRF, din trei laboratoare diferite

Din Figura 3.18 se poate observa o corelație puternică între rezultatele analizelor, folosind cele două metode.

Rezultatele indică o corelație foarte bună între acestea (Sr – 97%, Pb- 99%). În concluzie, se poate afirma faptul că utilizarea unui aparat portabil care se folosește în general *in situ*, oferă rezultate comparabile cu un aparat care se folosește numai în laborator. Diferența se observă la timpul scurt de analiză, prepararea minimală a probelor deci o reducere considerabilă a costurilor și a agenților care pot afecta calitatea mediului prin eliberarea lor.

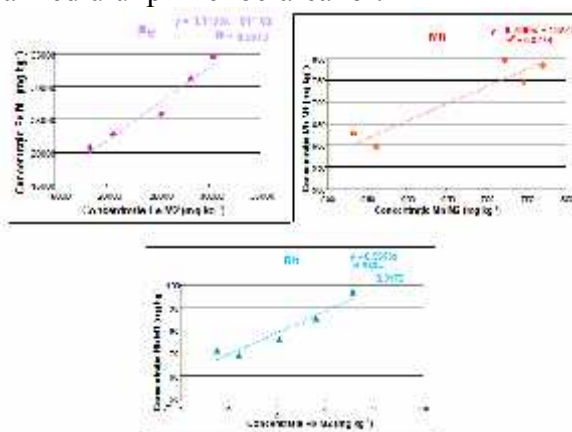


Figura 3.18. Corelația dintre rezultatele ED-XRF pentru Fe, Mn și Pb unde M1- laboratorul de protecția mediului din cadrul complexului siderurgic din Galați și M2 – Universitatea Dunărea de Jos Galați

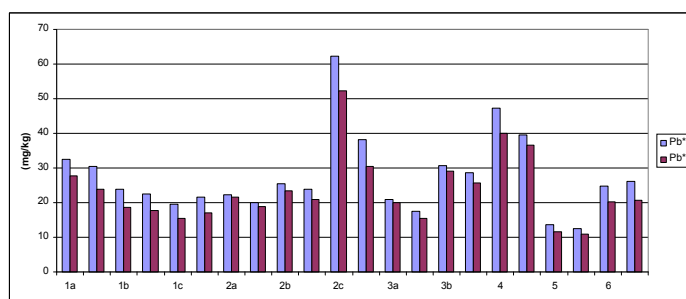


Figura 3.19. Comparație între valorile obținute pentru Pb folosind aparatele Niton(Universitatea “Dunărea de Jos” Galați) și Elvax spectrometru (Universitatea Valahia din Târgoviște)

3.1.6.3. Analiza cantitativă și calitativă a poluanților anorganici folosind metoda INAA

INAA și-a găsit un domeniu larg de aplicabilitate datorită faptului că nu necesită o prelucrare preliminară a probei, iar în plus elementele cu număr atomic mic care apar în multe matrici ale probelor de analizat, nu produc produși radioactivi care să interfereze asupra rezultatelor obținute.

Tehnicile EDXRF și INAA, folosite în investigarea gradului de poluare al probelor de sol colectate din jurul ISIW din Galați, România au determinat un număr total de 44 de elemente (42 de elemente prin tehnica INAA și 20 cu ajutorul EDXRF). Exceptând Pb și Cu, toate elementele determinate cu EDXRF pot fi determinate și cu INAA.

Numărul mult mai mare de elemente determinate prin metoda INAA, a susținut eficiența și sensibilitatea acestei metode. Din acest motiv, pe viitor se va dori studierea mai aprofundată a acestei tehnici cât și aplicarea ei în diferite studii de caz.

3. 2. Studiu de caz zona B, Parcul Natural Lunca Joasă a Prutului Inferior, Galați, România

3.2.1. Caracterizarea proprietăților fizico-chimice ale probelor de sol prelevate din zona B

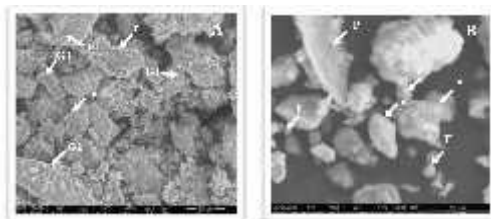


Figura 3.20. Proba b (5 cm); (a) micrografie cu mărire de 1000, unde G1 este gips lat, G2 este gips lenticular, n sunt particule cu suprafețe nodulare, r sunt particule cu marginile rotunjite; (b) micrografie cu mărire de 7000 unde F reprezintă oxizi de fier, p sunt particule plate, u sunt particule cu suprafețe unghiulare, n particule cu suprafețe nodulare.

3.2.2. Prezentare generală a rezultatelor obținute pe probele de sol provenite din zona B

Corelația reprezintă măsurarea de similaritate dintre două obiecte [<http://www.scribd.com/doc/47654684/Spss-Analiza-Cluster>]. Rezultatele sunt prezentate în Figura 3.24.

	Fe	Mn	Ti	Ca	K	Sr	Rb	Pb	As	Zn	Cu	Ni	Cr	V	Sc
Fe	1														
Mn	0,89	1													
Ti	0,96	0,81	1												
Ca	-0,11	0,27	-0,21	1											
K	0,74	0,71	0,63	0,04	1										
Sr	0,93	0,85	0,81	-0,05	0,77	1									
Rb	1,00	0,88	0,97	-0,10	0,72	0,92	1								
Pb	0,94	0,83	0,96	-0,11	0,68	0,82	0,95	1							
As	0,84	0,72	0,84	0,06	0,50	0,77	0,86	0,83	1						
Zn	0,94	0,77	0,96	-0,23	0,75	0,84	0,95	0,93	0,77	1					
Cu	0,84	0,71	0,85	0,06	0,57	0,73	0,86	0,86	0,97	0,81	1				
Ni	0,90	0,95	0,80	0,18	0,68	0,84	0,89	0,81	0,67	0,79	0,68	1			
Cr	0,90	0,70	0,88	-0,42	0,68	0,81	0,89	0,81	0,66	0,88	0,66	0,74	1		
V	0,93	0,85	0,93	-0,06	0,62	0,85	0,93	0,94	0,79	0,90	0,77	0,84	0,80	1	
Sc	0,80	0,84	0,70	-0,02	0,60	0,79	0,75	0,65	0,53	0,62	0,49	0,77	0,72	0,70	1

Figura 3.21. Matricea de corelație între concentrația elementelor identificate în zona B

Factorul de îmbogățire este calculat pentru a obține informații privind gradul de poluare antropică [Stafilev et al., 2008] și se obține folosind formula 3.1, rezultatele fiind prezentate în Tabelul 3.11. Concluziile obținute în urma calculului factorului de îmbogățire indică o poluare antropică scăzută. Se observă că în majoritatea cazurilor concentrația elementelor crește de sus în jos [Stafilev et al., 2008].

Tabel 3.11. Valorile factorului de îmbogățire pentru zona B

FI	Fe	Mn	Ti	Ca	K	Sr	Rb	Pb	As	Zn	Cu	Ni	Cr	V	Sc
Medie	0,90	0,99	0,56	0,79	0,81	0,19	0,72	0,57	0,62	0,85	1,01	1,26	0,76	0,78	1,52

Tabel 3.12. Valorile indexului de geoacumulare pentru zona B

I _{Geo}	Fe	Mn	Ti	Ca	K	Sr	Rb	Pb	As	Zn	Cu	Ni	Cr	V	Sc
Medie	0,21	0,45	-0,34	0,27	-0,16	-0,46	0,00	-0,30	0,22	0,29	0,74	0,87	0,18	0,43	0,79

După calculul gradului de contaminare folosind formula 3.4 majoritatea elementelor sunt incluse în categoria de contaminare moderată.

Tabel 3.13. Valorile factorului de contaminare pentru solurile prelevate din zona Prut

Element	V	Cr	Zn	Ni	Cu	Pb	As
Cf	1,16	1,09	1,01	2,73	2,49	1,15	1,29

Gradul de contaminare prezintă o valoare corespondentă unui grad moderat de contaminare. Acesta a fost calculat folosind formula 3.5.

$$C_{\text{deg}} = \sum C_f = 10,93$$

Tabel 3.14. Valorile indexului integrat al poluării pentru probele de sol prelevate din zona Prut

FI	A	B	C	D	E	F
IIP	0,89	1,31	0,35	1,14	0,54	0,79

Valorile obținute pentru indexul integrat al poluării coincid cu valoarea coeficientului de contaminare indicând un nivel mic către moderat al poluării.

În ceea ce urmează sunt prezentate elementele cu o importanță majoră în evaluarea calității mediului.

i. Arsen

În cazul arsenului, acesta trece în toate cazurile peste valorile normale dar nu le depășește pe cele de alertă pentru zonele mai puțin sensibile impuse de legislația românească. Se poate observa din Figura 3.23 că excepție fac locațiile C 5 și 15 și E15 în care elementul s-a aflat sub limitele de detecție ale aparatului. Media europeană este depășită doar în cazul locației B 20.

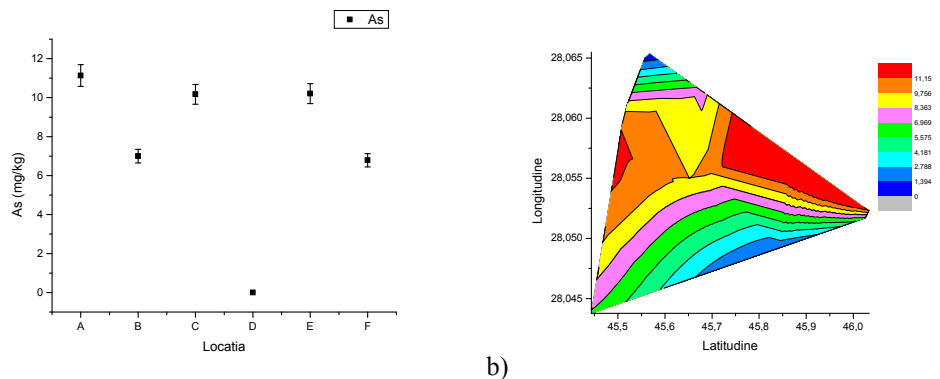


Figura 3.23 a) Reprezentare grafică a As cu eroarea de 5% din valoarea concentrațiilor b) Reprezentarea spațială a concentrațiilor de As

ii. Crom

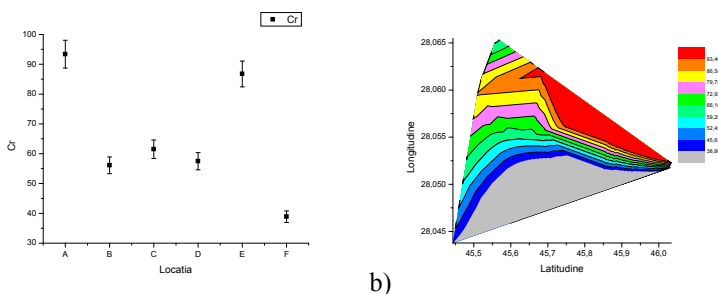


Figura 3.24 a) Reprezentare grafică a Cr cu eroarea de 5% din valoarea concentrațiilor b) Reprezentarea spațială a concentrațiilor de Cr

Elementul crom depășește de asemenea limitele normale în toate cazurile dar nu atinge limita de alertă în cazul terenurilor mai puțin sensibile impuse de legislația românească. Media europeană este depășită în cazul sit-ului B10, B20, D5 și 5a30. După cum se poate observa din Figura 3.26 acest element prezintă semne ale unei poluări antropice, concentrațiile fiind în majoritatea cazurilor descrescătoare, raportându-ne la adâncime.

iii. Cupru

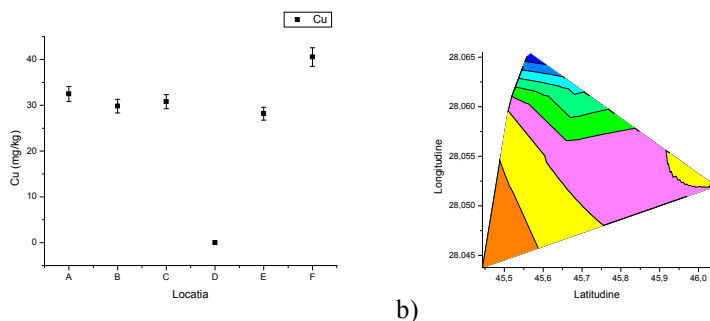


Figura 3.25 a) Reprezentare grafică a Cu cu eroarea de 5% din valoarea concentrațiilor b) Reprezentarea spațială a concentrațiilor de Cu

În general elementul cupru nu depășește valoarea normală aprobată de legislație în cazul solurilor mai puțin sensibile. După cum se poate observa în Figura 3.27. limita normală este depășită în cazul locațiilor A20, B10, B20, D5, D20 și F5. Sub limita de detecție a aparatului s-au aflat concentrațiile de cupru din locațiile C5, C15 și E15.

iv. Nichel

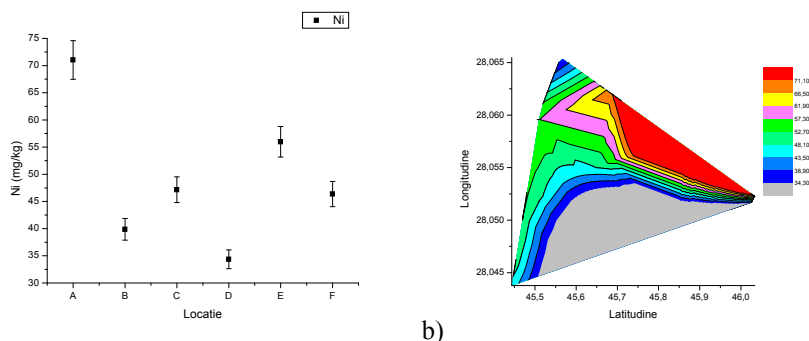


Figura 3.26 a) Reprezentare grafică a Ni cu eroarea de 5% din valoarea concentrațiilor b) Reprezentarea spațială a concentrațiilor de Ni

Nichelul este un element care depășește valorile normale în toate cazurile. De asemenea, cu excepția locației C acesta depășește și media europeană. Factorul său de îmbogățire este mai mare decât cel al cuprului, indicând o ușoară îmbogățire antropică observat și din tendință de descreștere pe adâncime a concentrației. După cum se poate vedea și din Figura 3.28 acesta aproape atinge pragul de alertă pentru zonele mai puțin sensibile. Sursele de poluare pot fi: fertilizatori, detergenți și arderea combustibililor [Iancu și Buzgar, 2008].

v. Plumb

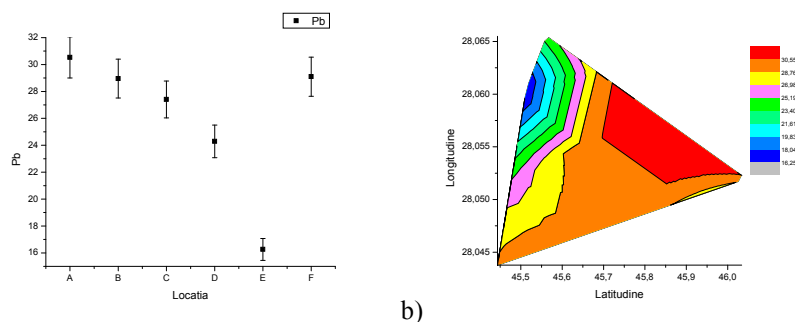


Figura 3.27 a) Reprezentare grafică a Pb cu eroarea de 5% din valoarea concentrațiilor b) Reprezentarea spațială a concentrațiilor de Pb

După cum se poate observa din Figura 3.29 elementul plumb nu depășește limita normală indicată de legislația românească. Singurele locații la care concentrația de plumb se apropie de limita normală sunt B10 și B20. Factorul de îmbogățire pentru acest element este unul dintre cele mai mici, indicând o slabă poluare antropică.

vi. Vanadiu

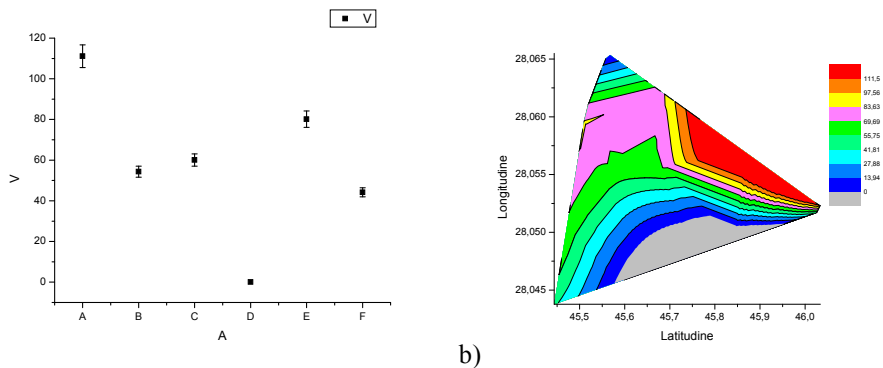


Figura 3.28 a) Reprezentare grafică a V cu eroarea de 5% din valoarea concentrațiilor b) Reprezentarea spațială a concentrațiilor de V

Acest element după cum se poate observa și în Figura 3.30 pentru locațiile A, B și D, depășește valorile normale prevăzute de lege. În cazul locației B se depășește și pragul de alertă. Factorul de îmbogățire indică o ușoară poluare antropică și o bogată moștenire parentală. Această concluzie poate fi trasată datorită faptului că în cazul studiului de la complexul industrial, vanadiul a prezentat concentrații ridicate.

vii. Zinc

Zincul se găsește în majoritatea cazurilor în valori mai mici decât media europeană și nu atinge limita normală în sol. Și acesta prezintă în majoritatea cazurilor semne de îmbunătățire antropică cel puțin în locațiile A, B și C. O bună corelație o prezintă cu elementele Cu, Ni, Cr și V.

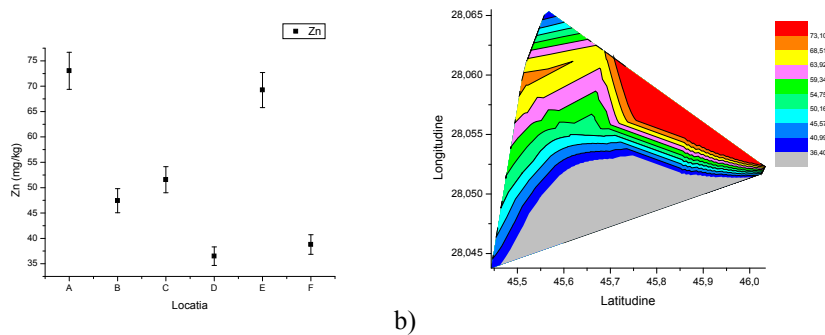


Figura 3.29 a) Reprezentare grafică a Zn cu eroarea de 5% din valoarea concentrațiilor b) Reprezentarea spațială a concentrațiilor de Zn

3.2.4. Starea poluării zonei B cu poluanți organici persistenti

3.2.4.1. Hidrocarburi Aromatice Polinucleare (HAP) și pesticide identificate în zona B, Lunca Joasă a Prutului

Din totalul de 64,23 (mg kg⁻¹) HAP-uri obținut la acest studiu, 25,37 (mg kg⁻¹) reprezintă HAP-uri ușoare și 39,09 (mg kg⁻¹) reprezintă pe grele. Maximul de HAP-uri este identificat în locația F5 și este egal cu 38,53 (mg kg⁻¹). În ceea ce privește conținutul total de pesticide obținut în zona Prutului, acesta este egal cu 0,74 mg kg⁻¹. În acest caz concentrațiile de DDT sunt mult mai mici decât cele de HCH, contrar a ceea ce a găsit în studiul său [Neamtu et al., 2009].

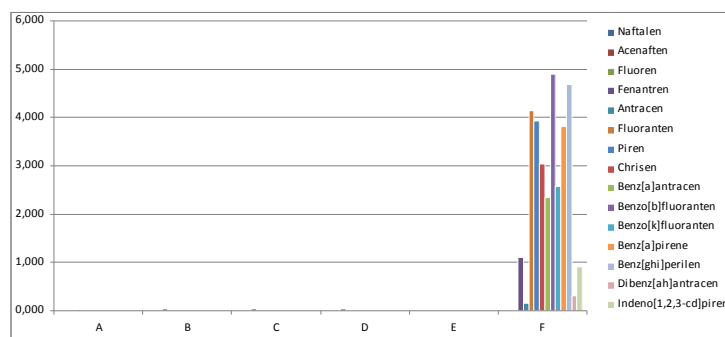


Figura 3.30. Concentrațiile de HAP pe locații

După calculul rației caracteristice moleculare, doar locația F a prezentat valori (Tabelul 3.15).

Tabel 3.15. Rația caracteristică moleculară, obținută pentru solurile colectate din zona B

Locație/ Raport	Fla/(Fla+Pyr)	IP/(IP+BghiP)	BaA/(BaA+Chy)	BaP/(BaP+Chy)	Anth/(Anth+Phe)	IP/BghiP	BaP/BghiP
A	0	0	0	0	0	0	0
B	0	0	0	0	0	0	0
C	0	0	0	0	0,03	0	0
D	0	0	0	0	0,03	0	0
E	0	0	0	0	0	0	0
F	0,51	0,16	0,44	0,56	0,13	0,2	0,81

Din valorile obținute pentru locația F se observă similarități cu zona A. Acest lucru poate explica faptul că o parte din poluanții organici prezenți în această locație se pot justifica activităților industriale (știind faptul că POP-urile se deplasează de la latitudini joase la cele ridicate [Li et al., 2006]). Celelalte locații sunt mult prea îndepărtate de complexul siderurgic, astfel poluarea în cazul lor fiind mult mai redusă. În urma obținerii valorilor raporturilor se poate concluziona faptul că primele două indică benzina, iar restul din incinerarea combustibilului fosil. Valoarea ultimului raport pentru locația A este foarte asemănătoare cu cea din la locația 1. Acest lucru indică fie că sursa acestora este comună, reprezentând complexul industrial, fie că în acea locație toate deșeurile provenite de la activitățile specifice unei crescătorii de animale sunt incinerate.

Dintre HAP-uri cele mai mari concentrații au fost întâlnite la fenantren ($8,27 \text{ mg kg}^{-1}$), benzo[b]fluoranten ($9,785 \text{ mg kg}^{-1}$), piren ($1,28 \text{ mg kg}^{-1}$), benzo[ghi]perilen ($9,370 \text{ mg kg}^{-1}$), chisen ($6,076 \text{ mg kg}^{-1}$). S-au obținut concentrații aproape nule pentru compuși precum: naftalina ($0,005 \text{ mg kg}^{-1}$), acenaftalina ($0,002 \text{ mg kg}^{-1}$) și dibenzo[ah]antracen ($0,651 \text{ mg kg}^{-1}$). Concentrațiile de HAP evident sunt mult mai însemnate decât cele de DDT. Cele mai importante concentrații sunt cele de benzo[b]fluoranten (30,47%), benz[ghi]perilen (29,18%), fluoranten (25,76%), piren (24,46%) și benz[a]piren (23,74%). γ -HCH este insecticid, β -HCH este mai mult bio-acumulativ, iar α -HCH a cărui proprietăți fizico-chimice indică o afinitate foarte mare pentru transportul atmosferic, față de ceilalți izomeri [Ferencz și Balog, 2010].

Concentrații ridicate de pesticide au fost întâlnite pentru compușii: trifluralin ($0,231 \text{ mg kg}^{-1}$), α -HCH ($0,189 \text{ mg kg}^{-1}$), β -HCH ($0,037 \text{ mg kg}^{-1}$), heptaclor ($0,108 \text{ mg kg}^{-1}$), γ -HCH ($0,010 \text{ mg kg}^{-1}$) și o,p DDT ($0,164 \text{ mg kg}^{-1}$).

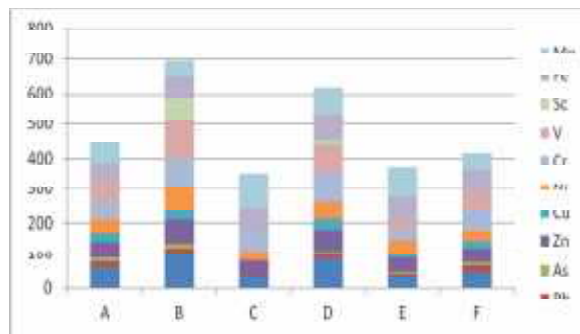


Figura 3.31. Grafic cu totalul concentrațiilor elementelor exprimate în mg kg^{-1} pentru zona B

3.2.5. Evaluarea gradului de poluare a locațiilor reprezentative zonei B

Partea fizică a fost studiată folosind tehnica SEM și prezentată în setul de figuri 3.20, 3.21, 3.22, 3.23. Au fost observate particule mari ($5-20 \mu\text{m}$) și particule discrete ($0.5-2 \mu\text{m}$) cu morfologii plate, nodulare unghiulare și sferice. Valorile rezistivității, totalului de săruri dizolvat și a conductivității indică un sol preponderent nisipos.

i. Prezentarea locației A

Aceasta este reprezentată de comuna Vlădeni, fiind un drum lăturalnic la $0,04 \text{ km}$ față de Prut. Pentru această locație s-au obținut valori egale cu 7,5 unități pentru pH, cu 568 ($\mu\text{S cm}^{-1}$) pentru conductivitate, cu 1,76 ($\text{k}\Omega\cdot\text{cm}$) pentru rezistivitate, cu 302 (mg l^{-1}) pentru TDS și cu 0,3 unități pentru salinitate.

Maximul concentrațiilor pe elemente în primii 5 centimetri a fost întâlnit pentru Sn, Sr, Rb, Pb, Zn, Ni și Ca. Maximul concentrației pentru adâncimea de 20 de centimetri a fost identificat pentru elementele As, Cu, Fe, Mn, V și Cr. Prin urmare solul argilos are tendința de a reține în stratul de suprafață o bună parte din elemente, cele mai mobile precum As și Cr care au fost întâlnite în ultimii centimetri indiferent de textura solului. Valorile normale conform legislației au fost depășite pentru elemente precum: As, Cu, Ni, Cr și V.

Totalul de HAP-uri este egal cu $0,032 \text{ (mg kg}^{-1}\text{)}$ reprezentând 0,05% din totalul de hidrocarburi policiclice nucleare obținut la acest studiu, totalul de pesticide este de $1,17 \text{ mg kg}^{-1}$ iar concentrația de HCH din locația A reprezintă 23,11% din totalul identificat în studiul de caz zona Prut.

ii. Prezentarea locației B

Locația B reprezintă comuna Vlădeni, în aval față de A, la $0,02 \text{ km}$ față de Prut. Pentru această locație s-au obținut valori egale cu 7,87 unități pentru pH, cu 373 ($\mu\text{S cm}^{-1}$) pentru conductivitate, cu 2,7 ($\text{k}\Omega\cdot\text{cm}$) pentru rezistivitate, cu 198 (mg l^{-1}) pentru TDS și cu 0,2 unități pentru salinitate. Astfel solul este slab alcalin, cu un caracter preponderent argilos, dar în comparație cu locația A are și o cantitate însemnată de nisip. Maximul concentrațiilor pe elemente în primii 10 centimetri a fost întâlnit pentru: Pb, Zi, Cr, V și Ca. Maximul concentrației pentru 20 de centimetri a fost întâlnit pentru elementele: As, Sr, Rb, Se, Cu, Ni și Sc. Astfel solul mai puțin argilos are tendința de a reține în stratul de suprafață elementele mai puțin mobile, iar cele mai puțin stabile au ajuns în stratul de 20 de centimetri. Valorile normale au fost depășite pentru elemente precum: Pb, As, Cu, Cr și V.

iii. Prezentarea locației C

Reprezintă comuna Suceveni, sat Rogojeni, în aval de B la 0,02 km față de Prut. Pentru această locație s-au obținut valori egale cu 8,08 unități pentru pH, cu 166,9 ($\mu\text{S cm}^{-1}$) pentru conductivitate, cu 5,6 ($\text{k}\Omega\cdot\text{cm}$) pentru rezistivitate, cu 88,3 (mg l^{-1}) pentru TDS și cu 0,1 unități pentru salinitate. Astfel solul este slab alcalin, cu un caracter preponderent nisipos și cu cel mai scăzut conținut de săruri dizolvate. Acest lucru este pus pe seama texturii grosiere a solului care participă în mod direct la determinarea celorlalte însușiri. De exemplu, față de celelalte soluri, acesta are cele mai scăzute concentrații de nutrienți.

Maximul concentrației pentru adâncimea de 15 centimetri s-a întâlnit pentru elementele Rb, Zn și Ni. Astfel, solul nisipos are tendința de a reține în stratul de suprafață elementele mai puțin mobile iar cele mai puțin stabile au ajuns în stratul de 15 de centimetri. În comparație cu locația B, care are o textură mai puțin nisipoasă, acesta a reținut doar elementele plumb și crom. Vanadiul în acest studiu s-a aflat sub limita de detecție a aparatului, fiind singura locație unde a fost în această situație, iar calciul s-a acumulat cu o concentrație maximă la 15 cm (în comparație cu locația B). Alte elemente care nu a fost detectate sunt As și Cu. Valorile normale au fost depășite pentru elemente precum Cr și Ni. În acest caz staniul depășește valoarea pragului de alertă pentru zonele sensibile prezentate de legislația română; fiind o valoare de suprafață se poate presupune că are ca sursă de poluare o activitate antropică. Locația C este una dintre cele mai puțin poluate locații, cu o valoare totală a concentrațiilor elementelor determinate mai mică decât cea a locației 5a.

Totalul de HAP-uri este egal cu 0,1 (mg kg^{-1}) reprezentând 0,16% din totalul de HAP-uri obținut la acest studiu. Această valoare depășește cu puțin limita normală din legislație. Concentrația de HCH pentru locația C este de 0,019 (mg kg^{-1}) reprezentând 2,57% din totalul de pesticide obținute în acest studiu. În acest caz concentrația de DDT este nulă.

iv. Prezentarea locației D

Locația D este reprezentată de comuna Oancea, aflată între balta Șovârca și Prut, în apropiere de o zonă cultivată, la 0,01 km față de Prut. Pentru această locație s-au obținut valori egale cu 7,75 unități pentru pH, cu 166,9 ($\mu\text{S cm}^{-1}$) pentru conductivitate, cu 2,4 ($\text{k}\Omega\cdot\text{cm}$) pentru rezistivitate, cu 220 (mg l^{-1}) pentru TDS și cu 0,2 unități pentru salinitate. Astfel solul este slab alcalin cu o textură formată din argile și nisip, cu un conținut normal în săruri dizolvate.

Datorită texturii solului, elementele care au o bună corelație cu Fe se întâlnesc acolo unde este acesta acumulat. Astfel valoarea cea mai mică dintre corelații se întâlnește în cazul Rb (0,63) iar cea mai mare pentru Zn (0,85). Din acest motiv solul argilos are tendința de a reține în stratul de suprafață majoritatea elementelor identificate la prezenta locație.

Valorile normale au fost depășite pentru elemente precum: As, Cu, Cr și Ni. Valorile cromului sunt foarte mari în comparație cu celelalte locații. Elementele care să depășească pragul de alertă pentru zonele sensibile prevăzut de legislație nu au fost identificate.

Totalul de HAP-uri este egal cu 0,110 mg kg^{-1} reprezentând 0,172% din concentrația totală a HAP-urilor obținută la acest studiu. Această valoare depășește cu foarte puțin valoarea normală din legislație. Zona D nu prezintă pesticide.

v. Prezentarea locației E

Reprezintă comuna Brănești, sat Vlădești, lângă balta Vlădești, la 0,27 km față de Prut. Pentru această locație s-au obținut valori egale cu 8,44 unități pentru pH, cu 439 ($\mu\text{S cm}^{-1}$) pentru conductivitate, cu 2,3 ($\text{k}\Omega\cdot\text{cm}$) pentru rezistivitate, cu 231 (mg l^{-1}) pentru TDS și cu 0,2 unități pentru salinitate. Astfel solul este moderat alcalin, cu o textură și conținut de săruri similar cu cele ale locației D.

Elementele care au avut concentrații maxime în primii 5 centimetri sunt: Rb, Pb, As, Zn, Cu și Fe; iar pentru 15 centimetri: Zn, Ni, Cr și V. Datorită texturii solului, elementele care au o foarte bună corelație cu Fe se întâlnesc acolo unde este acesta acumulat (exceptând elementul nichel).

În cazul locației E, pentru 15 centimetri au fost elemente care s-au înregistrat sub limita de detecție a aparatului precum: As, Cu și V.

Totalul de HAP-uri este egal cu $0,003 \text{ mg kg}^{-1}$ reprezentând 0,005% din totalul de HAP-uri obținut la acest studiu. Totalul pesticidelor este nul.

vi. Prezentarea locației F

Reprezintă comuna Foltești, lângă un complex agricol și suprafețe agricole aflat la 5,99 km față de Prut și la 35,09 km față de complexul siderurgic. Pentru această locație s-au obținut valori egale cu 7,76 unități pentru pH, cu 334 ($\mu\text{S cm}^{-1}$) pentru conductivitate, cu 3,01 ($\text{k}\Omega\cdot\text{cm}$) pentru rezistivitate, cu 177 (mg l^{-1}) pentru TDS și cu 0,2 unități pentru salinitate. Astfel solul este slab alcalin, cu o textură mixtă, asemanătoare cu cel din locația B.

Totalul de HAP-uri este egal cu $63,88 \text{ (mg kg}^{-1})$ reprezentând 99,46% din totalul de HAP-uri obținut la acest studiu. Totalul de pesticide însumate DDT și HCH-ul este nul.

În concluzie locația F este una dintre cele mai poluate locații studiate. Prin urmare o parte dintre elemente ating pragurile de alertă pentru zonele sensibile prevăzute de legislația română. Printre acestea se numără Cr, Ni și V.

3.2.5.1. Concluziile studiului de caz zona B, Lunca Joasă a Prutului, Galați

Elementele urmă Sb, Sn și Cd în majoritatea probelor de sol din Lunca Prutului inferior au fost sub limita de detecție a aparatului și nu au fost raportate. Excepții fac locația F unde Sn ($46,55 \text{ mg kg}^{-1}$) a fost determinat peste nivelul de alertă pentru zone sensibile iar Cd ($16,27 \text{ mg kg}^{-1}$) peste nivelul de intervenție și locației A unde Sb ($43,51 \text{ mg kg}^{-1}$) a fost determinat peste nivelul de alertă pentru arii sensibile.

Valorile concentrațiilor As depășesc limitele normale de 5 mg kg^{-1} (O.M. 756/03.11.1997). Concentrațiile acestuia au avut un trend de descreștere pe verticală, excepție făcând locația E, unde prezența arsenului este legată de singura concentrație de antimoniu identificată.

3.3. Studiu comparativ asupra tratamentelor aplicate pentru remedierea solului poluat cu cupru. Caz de studiu zona industrială C, BIOGECO, Gironde, Franța

3.3.1. Analiza soluției solului

cei mai importanți sunt parametrii termodinamici/kinetici.

În cazul probelor netratate (UNT) conductivitatea are o valoare medie de 62,9 mS cm^{-1} , pH-ul are o valoare de 5,41 unități, raportul dintre C/N este egal cu 9,76 iar concentrația elementului cupru din soluție este egală cu $501,24 \text{ (mg L}^{-1})$.

În cazul probelor tratate cu materie organică (OM) conductivitatea are o valoare medie de 112,57, pH-ul are o valoare de 5,60 unități, raportul C/N este egal cu 8,79 iar concentrația elementului cupru din soluție este egală cu 725,97 (mg L⁻¹).

În cazul probelor tratate cu dolomită (DL) conductivitatea are o valoare medie de 122,5 iar pH-ul are o valoare de 5,97 unități, raportul C/N este egal cu 7,37 cu o concentrație a elementului cupru din soluție egală cu 0,47 (mg L⁻¹).

În cazul probelor tratate cu compusul format din materie organică și dolomită (OMDL) conductivitatea are o valoare medie de 143,37 iar pH-ul are o valoare de 5,67 unități. Raportul C/N este egal cu 5,49 iar concentrația elementului cupru din soluție este egală cu 0,44 (mg L⁻¹).

În cazul probelor tratate cu compusul format din materie organică și fier zero-valent (OMZ) conductivitatea are o valoare de 150,64 iar pH-ul are o valoare de 5,74 unități. Raportul C/N este egal cu 11,84 iar concentrația elementului cupru din soluție este egală cu 0,39 (mg L⁻¹).

Rezultatele toxicității soluției solului indică, pentru factorul de inhibare, la 15 minute, o toxicitate pentru soluția provenită de la solurile tratate cu: DL (11,4%), OMDL (9,6%), OM (22,5%), compus OMZ (27,2%) și de la cele UNT (28,9%). Pentru 30 de minute soluțiile au prezentat un grad de netoxicitate în toate cazurile.

În ceea ce privește studiul toxicității soluției solului există o corelație de 50% între factorul de inhibare la 15 min și concentrația de cupru rezultată și de 75% pe factorul de inhibare la 30 min. În graficul prezentat în Figura 3.35, valorile concentrațiilor de cupru din proba UNT și OM au fost împărțite la 100, pentru uniformizarea reprezentării. În mod vizibil, concentrația de cupru afectează calitatea soluției solului făcând-o toxică pentru organisme.

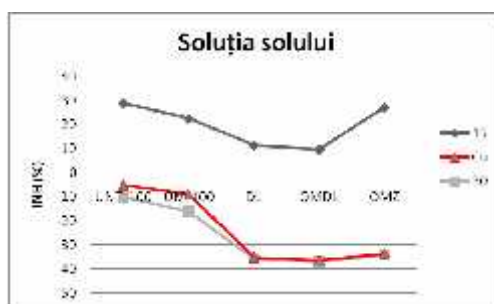


Figura 3.35. Grafic comparativ între toxicitatea rezultată și cantitatea de cupru obținută în soluția solului

3.3.2 Analiza solului

Pe argila colectată s-a aplicat un tratament de extracție chimică secvențială (SCE). Acest lucru era de așteptat deoarece solul analizat este preponderent nisipos. Pentru fiecare caz se pornește de la 0,2 g de argilă.

Protocolul aplicat este rezumat în Tabelul 3.16. După fiecare pas au fost realizate două clătiri cu apă și centrifugări la 7000 RPM pentru 20 de minute. Acest protocol este adaptat după cel folosit de către [Cornu et al., 2006].

Tabel 3.16. Schema protocolului aplicat pe argile

Pas	Reactivi	Timp (h)	Faza asociată
I	NH ₄ NO ₃ , 1M, pH=7	2	Fracția interschimbabilă
II	CH ₃ COOH, 0,11M	16	Fracția carbonaților

III	NaOH, 0,1M	4	Fracția oxidabilă
IV	H ₃ NOHCl, 0,25M, pH 2, 60 ⁰ C	2	Fracția reducătoare
	H ₃ NOHCl, 1M, pH 1,5, 90 ⁰ C	3	

În Figura 3.37 sunt prezentate rezultatele obținute la extracția secvențială chimică pe solul netratat. Au fost analizate elemente precum Cu, Zn, Fe, Mg, Ca, C și N.

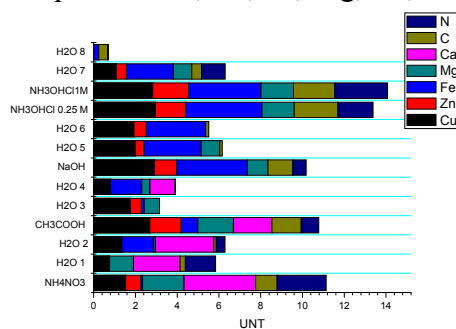


Figura 3.37. Rezultatele extracției chimice secvențiale pe probele de sol contaminat

3.3.3.1. Studiul amendamentului materie organică (OM)

După aplicarea extracției chimice secvențiale pe solurile tratate cu materie organică au fost obținute concentrațiile elementelor Cu, Zn, Fe, Mg, Ca, C și N prezentate în Figura 3.39.

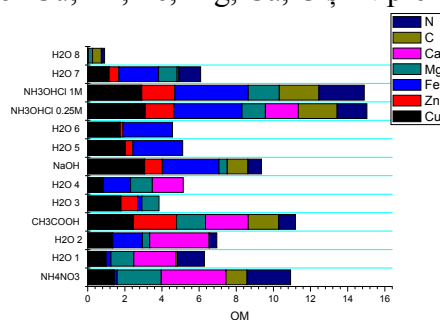


Figura 3.39. Rezultatele extracției chimice secvențiale pe probele de sol tratate cu materie organică

3.3.3.2. Studiul amendamentului dolomită (DL)

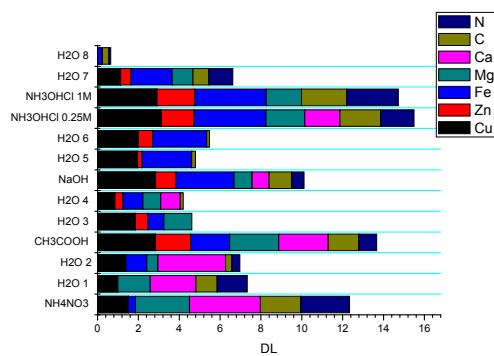


Figura 3.42. Rezultatele extracției chimice secvențiale pe probele de sol tratate cu dolomită

3.3.3.3. Studiul amendamentului compusului materie organică și dolomită (OMDL)

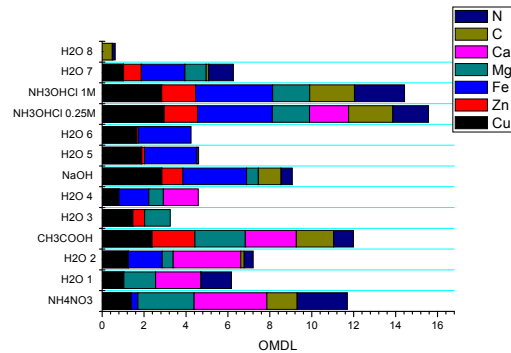


Figura 3.44. Rezultatele extracției chimice secvențiale pe probele de sol tratate cu compusul materie organică și dolomită

3.3.3.3. Studiul amendamentului compusului materie organică și fier zero-valent (OMZ)

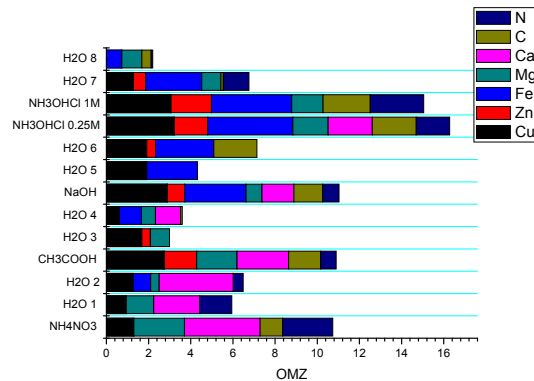


Figura 3.46. Rezultatele extracției chimice secvențiale pe probele de sol tratate cu compusul materie organică și fier zero-valent

3.3.4. Discuție pe baza eficienței tratamentelor aplicate

Tratamentul aplicat format din **materie organică** a redus FI și FII a cuprului și a zincului. Aplicarea acestuia a dus și la creșterea valorii pH-ului din soluția solului, indicând o scădere a mobilității elementelor. Raportul C/N, de asemenea prezintă valori crescute, indicând o creștere a alcalinității solului. Fața de solul netratat s-a obținut mai mult cupru, fier, zinc, calciu și magneziu. În mare, cuprul a fost legat de fracția oxidabilă și cea reducătoare. Asocierea cuprului cu materia organică a fost raportată de mulți alți cercetători, și are loc datorită stabilității complexelor organo-Cu, atribuite afinității Cu(II) față de substanțele humice. Procentul mare obținut pentru zinc în cazul legăturii cu materia organică poate fi pus pe seama tendinței sale de a fi absorbit de materialul organic. Conținutul ridicat de materie organică, valorile pH-ului și CEC scăzute produc repartizarea zincului pentru toate fracțiile [Mahanta și Bhattacharyya, 2011]. S-a observat că în cazul cuprului și al fierului s-a extras o cantitate mult mai mare din FIII (fracție asociată materiei organice) lucru care indică o bună corelație între acestea. Frațiile cu concentrațiile de elemente predominante, exceptând Ca și Mg, sunt FIII și FIV. Acest tratament a fost cel mai eficient în vederea imobilizării cuprului, obținându-se cel mai mic factor de mobilitate. Rezultatele finale au arătat o bună corelație între Ca și

Mg pe de o parte și Fe și Cu pe de altă parte. Zincul a fost elementul cel mai mobil și solubil dintre cele determinate în acest experiment.

Aplicarea amendamentului **dolomită** a dus la obținerea valorilor maxime ale concentrațiilor de Cu și Fe, în FIV. În comparație cu probele netratate sunt prezente cantități mai mari în cadrul fracției carbonaților. Au fost obținute cantități mari de Ca și de Mg, componenți specifici dolomitei. Acest tip de amendament nu a scăzut mobilitatea cuprului deoarece a acumulat cantități mari în FII rezultând un factor de mobilitate mai mare decât în cazul solului netratat. Prin urmare nu se recomandă folosirea unui astfel de tratament, deoarece nu va trece testul timpului.

În cazul aplicării amendamentului compus din **materie organică și dolomită** zincul are același comportament ca și în cazul aplicării amendamentului materie organică, prin urmare comportamentul acestuia depinde de cantitatea de materie organică. În acest caz concentrațiile de Ca și de Mg au crescut cel mai mult deoarece dolomita are în compoziția sa 30% CaO și 20% MgO. Acest tip de tratament a scăzut disponibilitatea cuprului atât în FI cât și în FII, obținându-se un factor de mobilitate redus. Acest lucru se observă și în ceea ce privește indicele de inhibare, care prezintă cea mai mică valoare a toxicității obținută pe soluri. La fel ca și în cazul amendamentului OM, fracțiile cele mai abundente pentru Cu și Fe sunt FIII și FIV, indicând corelații puternice între Cu și Fe pe de o parte și Ca și Mg pe de altă parte.

În cazul aplicării amendamentului compus din **materie organică și fier zero-valent**, concentrațiile cele mai mari se găsesc doar în FIV. Acest lucru a dus la o îmbunătățire a factorului de mobilitate, obținându-se cele mai mici valori pentru cupru și pentru zinc. S-au obținut concentrațiile cele mai mari pentru fier, cupru și calciu. Dintre amendamentele aplicate, acesta este unul dintre cele mai eficiente, captând concentrația majoră a cuprului în FIV care este una dintre cele mai stabile fracții. Permite de asemenea dezvoltarea de vegetație în condițiile în care în sol sunt prezente concentrații de peste 4000 mg kg⁻¹ de Cu.

Comparând inclusiv concentrațiile de cupru din soluția solului se observă faptul că în cazul tratamentului OMZ acesta are cea mai mică cantitate (0,39 mg L⁻¹).

S-a luat în considerare și posibilitatea de a pierde cantități de cupru în apa colectată de la obținerea argilei. Astfel a fost analizată folosind metoda AAS, în vederea determinării concentrației de cupru. În momentul în care a fost obținută argila nu au fost pierderi mari de cupru, concentrația acestuia variind între 2,31-3,54 mg l⁻¹.

Cuprul și zincul disponibil au scăzut în strânsă legătură cu puterea de a absorbi a amendamentelor aplicate. În funcție de tratamentele aplicate s-a observat o prezență semnificativ mai mare în fracțiile corespunzătoare a cuprului respectiv a zincului, în comparație cu proba de control [Ibrahim et al., 2010].

Concentrațiile obținute din fracții pot oferi informații despre sursele de poluare. Astfel dacă întâlnim concentrații mari în fracțiile interschimbabile, carbonatice și ușor reducătoare, acestea indică poluări antropice. Dacă poluarea este prezentă de mulți ani atunci se vor găsi concentrații ridicate și în fracția reducătoare mai puternică indicând incluziunea poluanților în nodulii de Fe/Mn [Tack și Verloo, 1995].

Contrar studiului realizat de [Kumpiene et al., 2006] în cazul nostru valorile toxicității realizate pe sol, nu au coincis cu celelalte rezultate referitor la succesul aplicării amendamentelor.

Diferențele evidente dintre rezultatele obținute pentru factorul de inhibiție al soluției solului și al solului se poate datora faptului că metoda în sine a fost dezvoltată pentru a identifica toxicitatea din apă. Rezultatele pentru soluția solului pot fi considerate cele de bază și fără erori mari de măsură. Toxicitatea soluției solului relevă practic toxicitatea solului pentru plantele care se dezvoltă pe acesta. Se observă că valorile cele mai mari ale toxicității se regăsesc pentru solul netratat și pentru

cel tratat cu materie organică și fier zero valent. Eficiențe din punctul de vedere al toxicității au fost tratamentele formate din dolomită și materie organică și dolomită.

3.4. Recomandări pentru remedierea locațiilor poluate din zonele A și B

În urma realizării monitorizării calității solului din zonele mai sus menționate, s-au observat depășiri ale valorilor normale. În această parte a lucrării se recomandă folosirea unor amendamente care să ducă la stabilizarea poluării. Mai jos sunt prezentate amendamentele recomandate pentru fiecare zonă în parte.

3.4.1. Zona A

Reprezintă o locație poluată în principal datorită activității industriale, desfășurată de un combinat siderurgic. Valorile pH-ului prezintă un sol moderat alcalin, fără tendințe de acidizare sau salinizare. Analizele morfologice au indicat în general un sol echilibrat în fracții. După analizele realizate s-a concluzionat că această sursă emite în mediu poluanți precum: As, Cr, Cu, Ni, Pb, V cât și poluanți organici persistenți. Aceste elemente în locațiile monitorizate au depășit valorile normale, cromul și vanadiul depășind chiar și valorile pragului de alertă pentru zonele sensibile. Locația 1, prezintă valori ridicate pentru mobilitatea elementelor: As, Cr, Cu, Ni, Pb, V și Zn. În cazul unei remedieri este necesară imobilizarea elementelor pentru a nu trece în rezervele de ape subterane sau în hrana oamenilor. Astfel, se recomandă utilizarea fierului zero valent în remedierea problemelor și datorită faptului că există forme ale unei poluări mai vechi și constante, contaminanții aflându-se în concentrații maxime chiar și la 30 de cm (As, Ni și V). Deoarece studiul de monitorizare a indicat faptul că zonele nu sunt extrem de poluate, ci doar o parte dintre poluanți depășesc valorile pragului de alertă, nu este nevoie aplicarea unor tehnici invazive asupra mediului. Se poate folosi cu succes fitoremedierea pentru descompunerea HAP-urilor. După cum sunt prezentate și mai sus se pot alege o serie de plante care să suporte condițiile solurile studiate. În ceea ce privesc locațiile poluate cu metale grele se recomandă folosirea fierului zero valent a cărui eficiență a fost dovedită în capitolul precedent.

3.4.2. Zona B

Lipsa contaminanților din această zonă e foarte importantă, pentru că nu se deteriorează calitatea apei, apă folosită de localnici în activități casnice și agricole (irigarea terenurilor, adaparea animalelor etc.) neafectând în mod direct sănătatea umană. Zona B este o zonă protejată aceasta, prezentând numai două locații cu probleme dintre cele studiate. Astfel sunt menționate locația B pentru concentrațiile îngrijorătoare de metale grele, și locația F pentru cantitatea foarte mare de HAP-uri. Deoarece dintre toate locațiile doar acestea au prezentat valori înalte ale concentrațiilor de contaminanți sunt considerate a fi zone izolate, unde au loc deversări ilegale de substanțe. Remedierea solului în cazul unei zone aflate sub protecția legii, necesită folosirea unor metode care să nu adauge elemente străine în mediu, care pot aduce un dezechilibru natural a mai multor specii de plante, pasări, pești și animale. Astfel se recomandă utilizarea unor amendamente specifice solurilor nisipoase, unde există riscul deversărilor și a inundațiilor. Pentru metalele grele se recomandă folosirea sălciilor și/sau a plopilor pentru micșorarea mobilității acestora și în ceea ce referitor la cantitatea de metale grele este indicată o monitorizare constantă pentru a identifica sursele de poluare. Pentru remedierea lor o soluție ar putea fi utilizarea culturilor de lucernă. În plus

locația F prezintă concentrații de DDT și HCH, pesticide care afectează fauna mai ales peștii și păsările. Concentrațiile de DDT sunt reprezentate de o,p-DDT indicând o aplicare recentă a acestui pesticid, deși acest lucru este interzis de mulți ani în România. Pe lângă aplicarea amendamentelor se recomandă o frecventă monitorizare a zonelor, identificarea surselor și remedierea problemelor care duc la emisii de contaminanți, prevenind astfel poluarea.

Capitolul 4

CONCLUZII FINALE

În cadrul tezei de doctorat s-a urmărit realizarea unui studiu a solului prelevat din zone alese caracteristice diverselor domenii de activitate.

Zonele A și B din Galați, România, au fost alese din mai multe motive. Cele mai importante au fost faptul că: anterior nu au mai fost realizate studii de sol în județul Galați, nu a mai fost verificat impactul activităților umane asupra mediului, într-un județ cu un număr atât de mare de locuitori.

În partea practică, pentru a susține validitatea rezultatelor s-a utilizat un număr mare de metode și mijloace moderne.

Analizele au constatat în: vizualizarea structurii solului (în premieră pentru România) determinarea parametrilor fizico-chimici, determinarea poluanților metale grele și celor organici (în premiera în județul Galați pentru metale grele și printre puținele studii pentru poluanții organici din România). În cadrul mobilității din Italia, au fost realizate studii pe soluri din Franța pe care se adăugase amendamente prin aplicarea metodei de extracție chimică secvențială. Ca noutate, protocolul de extracție chimică secvențială a fost aplicat pe argilele extrase din sol.

Concluziile trasate după acestea sunt:

- 1) Zona A, complexul industrial, a fost aleasă datorită faptului că reprezintă cea mai importantă activitate industrială din județul Galați. Solurile au fost prelevate atât din trei localități din jurul complexului cât și din zone cu fond urban, agricol și rural. În urma analizelor au fost identificate elemente specifice activităților industriale, care au depășit nivele normale ale legislației din România.
- 2) În urma analizelor efectuate pentru zona A, s-a determinat faptul că punctul industrial are un impact considerabil asupra mediului pentru metalele grele precum As, Ni, Pb, Zn, Cu, Cr, V, nivelul zonei de poluare fiind unul moderat. Se impune astfel o monitorizare constantă a elementelor Cr, V și Fe.
- 3) Zonele identificate ca fiind pe direcția majoră a vântului sunt cele mai afectate din punct de vedere al poluării cu metale grele.
- 4) Structura fizică a solului și valoarea pH-ului influențează gradul de mobilitate al elementelor către pânza freatică, punând în pericol sănătatea locuitorilor și a mediului.
- 5) În cazul poluării cu pesticide s-a observat că valoarea concentrației de DDT a fost mai mică decât cea de HCH iar formele în care a apărut DDT-ul indică o aplicare mai veche. Dintre izomerii HCH-ului, α -HCH este cel predominant indicând folosirea actuală a HCH-ului tehnic chiar dacă acest tip de pesticide este de mult interzis (1985).
- 6) Pentru hidrocarburile aromatice polinucleare au fost identificate concentrații importante de elemente caracteristice proceselor de ardere la temperaturi înalte și activităților de trafic.

- 7) S-a observat că, dacă pentru metalele grele o importanță deosebită o are direcția vântului, pentru poluanții organici este importantă distanța zonei față de sursă. Acest lucru este în conformitate cu literatura de specialitate.
- 8) În urma realizării analizei complementare s-a observat faptul că aparatul Niton, unul portabil, cu o preparare minimală a probelor a oferit rezultate comparabile cu celelate aparate folosite (ElvaX, Avanta, Niton). Ca și direcție de viitor se recomandă folosirea tehnicii INAA care oferă rezultate cu o sensibilitate și o precizie foarte bună.
- 9) Zona B, Lunca Joasă a Prutului, a fost aleasă datorită statutului de zonă naturală protejată prin lege. Solurile au fost prelevate în general de lângă mal, excepția fiind ultima probă colectată din interior, de lângă o zonă agricolă situată la aproximativ 50 de kilometri față de malul Prutului. În urma analizelor au fost identificate elemente care au depășit nivele normale ale legislației din România.
- 10) În cazul zone B valorile concentrațiilor de DDT au fost mai mici decât cele de HCH și tot α -HCH a fost izomerul predominant. În acest caz sursele concentrațiilor de HAP au fost identificate ca fiind activitățile de trafic, determinându-se concentrații foarte mici ale celor ușoare. Formele de DDT indică o folosire mai veche a acestuia, deoarece apare doar în forme degradate.
- 11) În urma studiului de zonă B, au fost identificate locații mai puțin poluate decât zona 5 considerată a fi de control ca și zonă nepoluată. Acest aspect este unul pozitiv datorită faptului că zona este una protejată prin lege.
- 12) După ce a avut loc monitorizarea zonelor folosind diverse tehnici, au fost identificate elementele cu probleme și s-a observat necesitatea emiterii unor strategii de remediere. Acest lucru a fost posibil cercetând literatura de specialitate (pentru remedierea poluațiilor organici) și realizarea unor studii pe soluri poluate și tratate folosind diverse tipuri de amendamente. Pentru acest lucru s-a realizat extracția chimică secvențială direct pe argile (știind faptul că acestea au o mare afinitate pentru poluanți). După o serie de încercări s-a ales un protocol considerat a fi cel indicat pentru tipul de argilă. După aplicarea protocolului soluțiile obținute apoi au fost analizate folosind diverse metode.
- 13) Utilizând relația factorului de mobilitate al elementelor în sol s-a concluzionat faptul că amendamentul realizat din fier zero-valent și materie organică este cel mai indicat pentru imobilizarea metalelor din sol.
- 14) Acest studiu a evidențiat nevoia realizării altor cercetări pe viitor, prin creșterea densității de prelevare a probelor pentru o mai bună monitorizare a solurilor.
- 15) Rezultatele obținute au servit la îmbogățirea cunoștințelor despre starea actuală a poluării cu metale grele.
- 16) Această lucrare sprijină viitoare studii asupra acestor zone impunând un punct de plecare.
- 17) Rezultatele obținute pot sprijini identificarea modului de folosire a solurilor pe viitor.

Selecție bibliografică

1. Cristache, C., Dului, O., Ricman, C., Toma, M., Dragolici, F., Bragea, M., Done, L., Determination of elemental content in geological samples, Rom. Journ. Phys., 53 (7–8), p. 941, (2008).
2. Ene, A., *Tehnici radiometrice de analiză și control*, Ed. Fundației Universitare Dunarea de Jos – Galați, ISBN (10) 973-627-308-3, (2006).

3. Ferencz, L., Balog, A., A Pesticide Survey in Soil, Water and Foodstuffs from Central Romania, *Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences*, 5 (1), p. 111 – 118, (2010).
4. Hillel, D., *Introduction to environmental soil physics*, Elsevier Academic Press, SUA, ISBN 0-12-348655-6, (2004).
5. Iancu, O.G., Buzgar, N., The geochemical atlas of heavy metals in the soils of the municipality of Iasi and its surrounding areas , Editura Universității “Alexandru Ioan Cuza” Iași, (2008).
6. Kabata-Pendias, A., Mukherjee, A.B., *Trace elements from soil to human*, ISBN-10 3-540-32713-4, Springer Berlin Heidelberg New York, (2007).
7. Kumpiene, J., Ore, O., Renella, G., Mench, M., Lagerkvist, A., Maurice, C., Assessment of zerovalent iron for stabilization of chromium, copper, and arsenic in soil. *Environmental Pollution*, 144(1), p. 62-69, (2006).
8. Neamtu, M., Ciomasu, M.I., Costica, N., Costica, M., Bobu, M., Nicoara, M.N., Catrinescu C., van Slooter, B.K., Alencastro, L.F., Chemical, biological and ecotoxicological assesment of pesticides and persistent organic pollutants in the ahlui River, Romania, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 16, p. 76-85, (2009).

LISTA CU ACTIVITATEA ȘTIINȚIFICĂ

A. Articole ISI-jurnale Thomson

1. Ene, A., **Bosneaga A.**, Georgescu L., Determination of heavy metals in soils using XRF technique, *Rom. Journ. Phys.* ISSN 1221-146x, 55 (7-8), p. 815-820, (2010). http://www.nipne.ro/rjp/2010_55_7-8/0815_0820.pdf.
2. Ene, A., Pantelica A., Freitas M.C., **Bosneaga A.**, EDXRF and INAA analysis of soils in the vicinity of a metallurgical plant, *Rom. Journal Phys.* 56 (7-8), p. 993-1000, (2011). http://www.nipne.ro/rjp/2011_56_7-8.html
3. Ene, A., Bogdevich O., **Sion A.**, Spanos T., Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons by gas chromatography-mass spectrometry in soils from Southeastern Romania, *Microchemical Journal*, 100, p. 36-41, (2012). http://authors.elsevier.com/TrackPaper.html?trk_article=MICROC1437&trk_surname=Ene
4. Ene, A., **Bosneaga A.**, Georgescu L., Evaluation of soils pollution with heavy metals using XRF technique, *Journal of environmental Protection and Ecology* 12 (2011), *Manuscript No 1636A/07.07.09 accepted for publication – 20.09.2010*.
5. Ene, A., Bogdevich O., **Sion A.**, *Determination of organochlorine pesticides and trifluralin residues in soils from Southeastern Romania by gas chromatography with electron capture detection, sent to publication at Microchemical Journal.*

B. Articole în jurnale indexate (B+)

1. Ene A., **Bosneaga A.**, Inter-element relationships for soils around a ferrous metallurgical plant, Journal of Sciences and Arts, Year 10, No. 2 (13), p. 293-298, 2010.
http://www.icstm.ro/DOCS/josa/josa_2010_2/b.03_inter-element_relationships_for_soils_around_a_ferrous_metallurgical_plant.pdf
2. Rennela G., Landi L., **Bosneaga A.**, Arfaioli P., Ene A., Georgescu L. P., Quantitative measurements of the heavy metal content using sequential chemical extraction on Cu polluted soils, Annals of the University Dunarea de Jos of Galati, Fascicle II - Mathematics, Physics, Theoretical Mechanics, Year II(XXXIII), ISSN 2067 - 2071, p.160-165, 2010.
http://www.phys.ugal.ro/Annals_Fascicle_2/Year2010/index2.htm.
3. Rennela G., Landi L., **Bosneaga A.**, Arfaioli P., Ene A., Georgescu L. P., Determining the affinity of the elements in soils using a step by step protocol of sequential chemical extraction, Annals of the University Dunarea de Jos of Galati, Fascicle II - Mathematics, Physics, Theoretical Mechanics, Year II(XXXIII), ISSN 2067 - 2071, p.166-171, 2010.
http://www.phys.ugal.ro/Annals_Fascicle_2/Year2010/index2.htm
4. Rennela G., Landi L., **Bosneaga A.**, Arfaioli P., Ene A., Georgescu L. P., Determination of the level of soil pollution from soil solution using AAS technique, Annals of the University Dunarea de Jos of Galati, Fascicle II - Mathematics, Physics, Theoretical Mechanics, Year II(XXXIII), ISSN 2067 - 2071, p.172-175, 2010.
http://www.phys.ugal.ro/Annals_Fascicle_2/Year2010/index2.htm
5. Rennela G., Landi L., **Bosneaga A.**, Arfaioli P., Ene A., Georgescu L. P., Determination of the toxicity of soil solution using the BIOTOX® method, Annals of the University Dunarea de Jos of Galati, Fascicle II - Mathematics, Physics, Theoretical Mechanics, Year II(XXXIII), ISSN 2067 - 2071, p.176-179, 2010.
http://www.phys.ugal.ro/Annals_Fascicle_2/Year2010/index2.htm
6. Ene A., Bogdevich O., **Bosneaga A.**, Determination of pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons in soils from Eastern part of Romania using GC and GC/MS techniques, Annals of the University Dunarea de Jos of Galati, Fascicle II - Mathematics, Physics, Theoretical Mechanics, Year II(XXXIII), ISSN 2067 - 2071, p.124-129, 2010.
http://www.phys.ugal.ro/Annals_Fascicle_2/Year2010/index2.htm
7. Ene A., **Sion (Bosneaga) A.**, Comparative study of high precision spectrometric techniques used for the assesement of trace elements in soils, The Annals of Dunarea de Jos University of Galati, Fascicle IX, Metallurgy and Materials Science, Year XXIX (XXXIV), Special Issue, ISSN 1453-083X, p. 7-10, 2011.
8. Ene A., Bogdevich O., **Sion (Bosneaga) A.**, GC-MS analysis of selected PAHs in soils from Galati region, eastern part of Romania, The Annals of Dunarea de Jos University of Galati, Fascicle IX, Metallurgy and Materials Science, Year XXIX (XXXIV), Special Issue, ISSN 1453-083X, p. 166-168, 2011.
9. **Sion (Bosneaga) A.**, Caldararu A. C., Georgescu L. P., Ene A., A Complete Monitoring Analysis On Water And Soil From Prut River, Galati County, Annals of the University Dunarea de Jos of Galati, Fascicle II - Mathematics, Physics, Theoretical Mechanics, Fascicle II, Year III (XXXIV), No. 1, p. 5-10, 2011.

http://www.phys.ugal.ro/Annals_Fascicle_2/Year2011/Summary%20Annals%20Fasc_II_2011_No_1.htm

10. **Sion (Bosneaga) A.**, Ene A., Georgescu L. P., Index Of Geoaccumulation From Soils Collected From Urban And Industrial Sites, Annals of the University Dunarea de Jos of Galati, Fascicle II - Mathematics, Physics, Theoretical Mechanics, Fascicle II, Year III (XXXIV), No. 1, p.11-14, 2011.
http://www.phys.ugal.ro/Annals_Fascicle_2/Year2011/Summary%20Annals%20Fasc_II_2011_No_1.htm
11. **(Bosneaga) Sion A.**, Ene A., Georgescu L., Heavy Metals In Soils Near An Industrial Plant In Galati, Romania: Implications For The Population Health Risk, Journal of Science and Arts, 11, No. 3(16), p. 299-302, 2011.
http://www.icstm.ro/DOCS/josa/josa_2011_3/b.02_Alina_Sion.pdf.
12. Ene A., **(Bosneaga) Sion A.**, Georgescu L., Bogdevich O., *Monitoring Techniques For Inorganic And Organic Pollutants In Soils Around An Integrated Iron And Steel Plant, The Annals Of Dunarea De Jos University Of Galati, Metallurgy And Materials Science, 2011-accepted to publication.*

C. Articole în jurnale recunoscute de CNCSIS (B)

5. Ene A., **Boşneagă A.**, Ene A., Analysis and control of metallurgical materials using X-ray fluorescence technique and X-ray attenuation, The Annals of the University Dunarea de Jos of Galati, Fascicle II - Mathematics, Physics, Chemistry, Informatics, Supplement, Year II(XXXI), ISSN 1842-6506, p. 161-166, 2008.
6. **Bosneaga A.**, Ene A., Georgescu L., XRF multi-elemental analysis of topsoil near an industrial plant, The Annals of the University Dunarea de Jos of Galati, Fascicle II - Mathematics, Physics, Chemistry, Informatics, Supplement, Year III(XXXII), ISSN 1842-6506, p. 33-40, 2009.
7. **Bosneaga A.**, Georgescu L., Ene A., Soil pollution with heavy metals in Galati region, The Annals of the University Dunarea de Jos of Galati, Fascicle II - Mathematics, Physics, Chemistry, Informatics, Supplement, Year III(XXXII), ISSN 1842-6506, p. 41-48, 2009.
8. Ene A., Stih C., Popescu I.V., Gheboianu A., **Bosneaga A.**, Bancuta I., 2009, Comparative studies on heavy metal content of soils using AAS and EDXRF atomic spectrometric techniques, Annals of the University Dunarea de Jos of Galati, Fascicle II - Mathematics, Physics, Theoretical Mechanics, Year I(XXXII), ISSN 2067 - 2071, p. 51-54, 2009.
9. Ene A., **Boşneagă A.**, Georgescu L., Gogoncea V., 2009, XRF analysis of soils from Lower Prut Meadow, Annals of the University Dunarea de Jos of Galati, Fascicle II - Mathematics, Physics, Theoretical Mechanics, Year I(XXXII), ISSN 2067 - 2071, p. 55-58, 2009.

D. Lucrări prezentate la conferințe internaționale

1. **Bosneaga A.**, Georgescu L., Ene, A., 2009, *Evaluation of soils pollution with heavy metals using XRF technique*, International U.A.B.-B.En.A. Workshop Management And Sustainable Protection Of Environment, Poster P93- Section Soil, Water and Air Pollution, May 6-7, Alba Iulia, Romania, Book of Abstracts, p. 99, Aeternitas Publishing House, Alba Iulia, ISBN 978-973-1890-30-2.
2. Ene A., **Bosneaga A.**, Georgescu L., 2009, Determination of heavy metals in soils using XRF technique, 10th International Balkan Workshop on Applied Physics, Section 3 – atomic and nuclear physics with applications (Poster session), S3P12, July 6-8, Ovidius University, Constanta, Romania, p. 127-128, Ovidius University Press, ISBN 978-973-614-507-0.
3. Ene A., Stihi C., Popescu I.V., Gheboianu A., **Bosneaga A.**, Bancuta I., 2009, Comparative studies on heavy metal content of soils using AAS and EDXRF atomic spectrometric techniques, 1st International Symposium on Applied Physics – Materials Science, Environment and Health, Section 2 – Physical-Chemical methods of analysis and control (Poster session), S2P3, November 28-29, Dunarea de Jos University of Galati, Galati, Romania, Symposium Program, p. 11.
4. Ene A., **Bosneagă A.**, Georgescu L., Cantaragiu A., Gogoncea V., 2009, SEM-XRF analysis of soils from Lower Prut Meadow, 1st International Symposium on Applied Physics – Materials Science, Environment and Health, Section 3 – Environment Protection (Poster session), S3P23, November 28-29, Dunarea de Jos University of Galati, Galati, Romania, Symposium Program, p. 18.
5. Ene A., Stihi C., Popescu I.V., **Bosneaga A.**, Gheboianu A., XRF-AAS analysis of heavy metals in soils around of a ferrous metallurgical plant in Eastern part of Romania, 18th INTERNATIONAL SEMINAR on Interaction of Neutrons with Nuclei: "Fundamental Interactions & Neutrons, Nuclear Structure, Ultracold Neutrons, Related Topics" ISINN-18, Dubna, Russia, May 26-29, 2010, Poster presentation, 28.05., <http://isinn.jinr.ru/18/prog.html>; Abstracts of the Seminar, ISBN 978-5-9530-0247-9, p. 23; Proceedings 2011, pag. 360-367.
6. Ene A., **Bosneaga A.**, Georgescu L., Assessment of the contamination level of soil in Galati region of Lower Prut River, International workshop on fishery and aquaculture - A view point upon the sustainable management of the water resources in the Balkan area, Galati, Romania, May 26-28th, 2010, Book of Abstracts, Galati University Press, p. 177.
7. Stihi C., Ene A., Popescu I.V., Radulescu C., Gheboianu A., Florescu M., **Bosneaga A.**, Assessments of heavy metals distribution in soils using EDXRF and FAAS techniques, Book of Abstracts, First International Conference Analytical and Nanoanalytical Methods for Biomedical and Environmental Sciences, IC-ANMBES 2010, Transilvania University of Brasov, June 18-20, 2010, Transilvania University press, Oral communications Analytical and Nanoanalytical Methods for Environmental Protection OE3, ISBN 978-973-598-722-0, p. 44
8. Ene A., Pantelica A., **Bosneaga A.**, 2010, INAA-EDXRF analysis of soils in the vicinity of a metallurgical plant, 11th International Balkan Workshop on Applied Physics, Section 3 –

- atomic and nuclear physics with applications (Poster session), S3P11, July 7-9, 2010, Ovidius University, Constanta, Romania,
9. Stih C., Ene A., Popescu I.V., Radulescu C., Gabriela B., Gheboianu A., **Bosneaga A.**, Assessments of Heavy Metals Distribution in Soil Using EDXRF and FAAS Techniques, SEGh 2010- International Conference And Workshops Of The Society For Environmental Geochemistry And Health On Environmental Quality And Human Health , Galway, Ireland, June 27- July 2, 2010, abstract book p. 132, <http://www.nuigalway.ie/segh2010/>
 10. Ene A., **Bosneaga A.**, Inter-element relationships for soils around a ferrous metallurgical plant, A Doua Conferință Națională de “Științe Aplicate in Studiul Mediului Înconjurător si Materialelor” cu Participare Internațională, Târgoviște, 28-30 aprilie 2010, Poster SA P002, Abstract Book p.28.
 11. Ene A., **Sion (Bosneaga) A.**, Comparative study of high precision spectrometric techniques used for the assesement of trace elements in soils, International Conference of Young Researchers „New Trends In Environmental And Materials Engineering” (TEME), 18-20 May 2011, Galati, Romania, Poster P16.
 12. Ene A., **Sion (Bosneaga) A.**, Determination of microelemental content of metallurgical materials using atomic and nuclear microanalytical techniques, Research quality in doctoral school, Increased industrial and international visibility, 13-14 July 2011, Galati, Romania, Poster 24.
 13. Ene A., **Sion (Bosneaga) A.**, Georgescu L.P., Bogdevici O., Monitoring techniques for inorganic and organic pollutants in soils around an integrated iron and steel plant, Research quality in doctoral school, Increased industrial and international visibility, 13-14 July 2011, Galati, Romania, Poster 25.
 14. Ene A., Oleg Bogdevich, **Sion (Bosneaga) A.**, GC-MS analysis of selected PAHs in soils from Galati region, eastern part of Romania, International Conference of Young Researchers „New Trends In Environmental And Materials Engineering” (TEME), 18-20 May 2011, Galati, Romania, Poster P15.
 15. **(Bosneaga) Sion A.**, Ene A., Georgescu L., Heavy Metals In Soils Near An Industrial Plant In Galati, Romania: Implications For The Population Health Risk, The 3-rd Joint Seminar JINR-Romania on Neutron Physics for Investigation of Nuclei, Condensed Matter and Life Science, Targoviste, Romania, 24-30 July, 2011, Poster 06, Abstract Book p.64.

E. Lucrări prezentate la conferințe naționale cu participare internațională

1. Ene A., **Boșneagă A.**, Ene A., 4th National Conference on Applied Physics, Galati 25-26 Sept. 2008, S8. O6. Analysis and control of metallurgical materials using X-ray fluorescence technique and X-ray attenuation, Galati University Press, ISBN 978-973-88848-7-8, p.65
2. Ene A., **Bosneaga A.**, Inter-element relationships for soils around a ferrous metallurgical plant, A Doua Conferință Națională de “Științe Aplicate în Studiul Mediului Înconjurător și

Materialelor” cu Participare Internațională, Târgoviște, 28-30 aprilie 2010, Poster SA P002, Abstract Book p.28.

F. Lucrări prezentate la conferințe naționale

2. **Bosneaga A.**, Ene A., Georgescu L., XRF multi-elemental analysis of topsoil near an industrial plant, Scientific Seminar “Advanced methods of analyses and control ”, 4-5 June 2009, Faculty of Sciences, Lower Danube University of Galati.
3. **Bosneaga A.**, Georgescu L., Ene A., Soil pollution with heavy metals in Galati region, Scientific Seminar “Advanced methods of analyses and control ”, 4-5 June 2009, Faculty of Sciences, Lower Danube University of Galati.

G. Proiecte

1. Proiect PNCDI-2 – parteneriate 2008-2011, nr. 72-172/2008; directia de cercetare 7, Tehnici De Inalta Precizie Si Sensibilitate Aplicate In Retele De Biomonitorizare A Poluarii Mediului Cu Factori Poluanti Din Zonele De Dezvoltare De Sud, Sud-Est Si Centrala Ale Romaniei (TIPSARMER); <http://icstm.valahia.ro/tipsarmer/> ; Conf. Dr. Antoaneta Ene-responsabil Partener 1 (UDJG); Alina Bosneaga, Lucian Georgescu – Membri proiect;
2. Proiect internațional: Conservarea și gestionarea ecosistemelor acvatice de tranziție: Consolidarea inițiativei comune pentru formarea tinerilor cercetători în România și Italia.
3. PN II – Cercetări privind determinarea proceselor și parametrilor optimi pentru îmbunătățirea gradului de remediere a solurilor contaminate cu hidrocarburi – TERESOL 32-102.
4. PN II – Ecotehnologii de reabilitare și reconstrucție ecologică a solurilor contaminate în zona depozitelor de deșeuri urbane și industriale – ECORES 32-121.