



TEZĂ DE DOCTORAT

- REZUMAT -

IMPACTUL EXPLOATĂRILOR PETROLIERE ASUPRA SOLURILOR ÎN ZONA MOINEȘTI, JUDEȚUL BACĂU

Doctorand:

Laura RUSĂI (FERENȚ)

Coordonator științific:

conf. univ. dr. Iuliana Mihaela LAZĂR

BACĂU

2018

Calea Mărășești, Nr. 157, Bacău, 600115

Tel. +40-234-542411, tel./fax +40234-545753

www.ub.ro; e-mail: rector@ub.ro

Operator de date cu caracter personal 10275/2008 și 31548/2014

MULȚUMIRI

La final de activitate științifică doresc să mulțumesc *doamnei conf. dr. ing. Iuliana LAZĂR*, coordonatorul prezentei teze de doctorat, *domnului prof. univ. dr. ing. Gabriel - Octavian LAZĂR*, precum și echipei de îndrumare formată din: *doamna dr. Ema Maria FÂCIU*, *doamna conf. univ. dr. Irina IFRIM* și *domnul prof. univ. dr. ing. Marius STAMATE*, care au fost alături de mine și m-au călăuzit dovedind profesionalism și multă dăruire în realizarea acestui demers științific.

Mulțumesc *domnului lector univ. dr. Milan GURĂU* din cadrul catedrei de Biologie pentru ajutorul acordat în identificarea speciilor vegetale din flora spontană.

De asemenea, mulțumesc **membrilor comisiei de evaluare** pentru acceptul de a aprecia această teză și pentru disponibilitatea de a participa la această susținere.

Mulțumesc colegilor de la Universitatea „Vasile Alecsandri” pentru colaborarea pe parcursul acestor ani.

Nu în ultimul rând mulțumesc prietenilor, familiei și tuturor celor care m-au susținut în permanență, m-au încurajat și m-au ajutat să duc la bun sfârșit acest demers științific.

CUPRINS

LISTA TABELELOR

LISTA FIGURILOR ȘI IMAGINILOR

LISTA ABREVIERILOR

1. ELEMENTE INTRODUCTIVE

1.1. ARGUMENT

1.2. SCOPUL ȘI OBIECTIVELE TEZEI

1.3. PLANUL (CAPITOLELE) TEZEI

2. CONCEPTE – DEFINIREA TERMENILOR

2.1. TERMENII „PETROL” ȘI „TOTAL HIDROCARBURI DIN PETROL (THP)” EROARE! MARCAJ ÎN DOCUMENT NEDEFINIT.

2.2. TERMENUL DE „FITOREMEDIERE” EROARE! MARCAJ ÎN DOCUMENT NEDEFINIT.

2.3. TERMENUL DE „METALE GRELE” EROARE! MARCAJ ÎN DOCUMENT NEDEFINIT.

3. STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRII

3.1. IMPACTUL INDUSTRIEI EXTRACTIVE ASUPRA SĂNĂTĂȚII UMANE, SOLULUI, A FLOREI ȘI A FAUNEI EROARE! MARCAJ ÎN DOCUMENT NEDEFINIT.

3.2. METODE DE REMEDIERE A SOLURILOR POLUATE EROARE! MARCAJ ÎN DOCUMENT NEDEFINIT.

3.3. METODE DE FITOREMEDIERE A SOLULUI POLUAT CU PRODUSE PETROLIERE EROARE! MARCAJ ÎN DOCUMENT NEDEFINIT.

3.3.1. PLANTE UTILIZATE ÎN FITOREMEDIEREA SOLURILOR POLUATE CU HIDROCARBURI PETROLIERE EROARE! MARCAJ ÎN DOCUMENT NEDEFINIT.

3.3.2. METODE DE FITOREMEDIERE IDENTIFICATE ÎN LITERATURĂ EROARE! MARCAJ ÎN DOCUMENT NEDEFINIT.

4. METODOLOGIA ȘI METODELE UTILIZATE ÎN STUDIUL DE CERCETARE EROARE! MARCAJ ÎN DOCUMENT NEDEFINIT.

4.1. DESCRIEREA ZONEI DE STUDIU

4.1.1. LOCALIZAREA ZONEI EROARE! MARCAJ ÎN DOCUMENT NEDEFINIT.

4.1.2. GEOLOGIA EROARE! MARCAJ ÎN DOCUMENT NEDEFINIT.

4.1.3. PETROGRAFIA EROARE! MARCAJ ÎN DOCUMENT NEDEFINIT.

4.1.4. RELIEFUL EROARE! MARCAJ ÎN DOCUMENT NEDEFINIT.

4.1.5. CLIMA EROARE! MARCAJ ÎN DOCUMENT NEDEFINIT.

4.1.6. HIDROGRAFIA EROARE! MARCAJ ÎN DOCUMENT NEDEFINIT.

4.1.7. SOLURILE EROARE! MARCAJ ÎN DOCUMENT NEDEFINIT.

4.1.8. FLORA EROARE! MARCAJ ÎN DOCUMENT NEDEFINIT.

4.1.9. FAUNA EROARE! MARCAJ ÎN DOCUMENT NEDEFINIT.

4.1.10. ISTORICUL EXPLOATĂRIILOR PETROLIERE DIN ZONA MUNICIPIULUI MOINEȘTI EROARE! MARCAJ ÎN DOCUMENT NEDEFINIT.

4.2. METODOLOGIA PENTRU PRELEVAREA PROBELOR EROARE! MARCAJ ÎN DOCUMENT NEDEFINIT.

4.2.1. STABILIREA LOCAȚIILOR EROARE! MARCAJ ÎN DOCUMENT NEDEFINIT.

4.2.2. PROTOCOL DE LUCRU PENTRU PRELEVAREA ȘI DEPOZITAREA PROBELOR DE SOL EROARE! MARCAJ ÎN DOCUMENT NEDEFINIT.

4.2.3. PROTOCOL DE LUCRU PENTRU PRELEVAREA ȘI DEPOZITAREA PROBELOR DE MATERIAL VEGETAL EROARE! MARCAJ ÎN DOCUMENT NEDEFINIT.

4.2.4. PROTOCOL DE LUCRU PENTRU DOCUMENTAREA ȘI GEOREFERENȚIEREA LOCAȚIILOR EROARE! MARCAJ ÎN DOCUMENT NEDEFINIT.

4.3. METODOLOGIA PENTRU ANALIZELE FIZICO-CHIMICE ALE SOLULUI EROARE! MARCAJ ÎN DOCUMENT NEDEFINIT.

4.3.1. PROTOCOL DE LUCRU PENTRU DIGESTIA COMPONENTEI ORGANICE EROARE! MARCAJ ÎN DOCUMENT NEDEFINIT.

4.3.2. PROTOCOL DE LUCRU PENTRU DETERMINAREA PH-ULUI ȘI CONDUCTIVITĂȚII SOLULUI **EROARE! MARCAJ ÎN DOCUMENT NEDEFINIT.**

4.3.3. PROTOCOL DE LUCRU PENTRU DETERMINAREA CONȚINUTULUI DE SUBSTANȚĂ ORGANICĂ VOLATILĂ **EROARE! MARCAJ ÎN DOCUMENT NEDEFINIT.**

4.3.4. PROTOCOL DE LUCRU PENTRU DETERMINAREA CONCENTRAȚIILOR DE METALE GRELE **EROARE! MARCAJ ÎN DOCUMENT NEDEFINIT.**

4.3.5. PROTOCOL DE LUCRU PENTRU DETERMINAREA RADIOACTIVITĂȚII GAMMA **EROARE! MARCAJ ÎN DOCUMENT NEDEFINIT.**

4.4. METODOLOGIA PENTRU DETERMINAREA TOTAL HIDROCARBURILOR DIN PETROL (THP) DIN SOL **EROARE! MARCAJ ÎN DOCUMENT NEDEFINIT.**

4.4.1. PREGĂTIREA PROBELOR DE SOL

EROARE! MARCAJ ÎN DOCUMENT NEDEFINIT.

4.4.2. REALIZAREA CURBEI DE ETALONARE

EROARE! MARCAJ ÎN DOCUMENT NEDEFINIT.

4.4.3. EFECTUAREA MĂSURĂTORILOR

EROARE! MARCAJ ÎN DOCUMENT NEDEFINIT.

4.4.4. PRELUCRAREA ZONEI SPECTRALE DETERMINATE

EROARE! MARCAJ ÎN DOCUMENT NEDEFINIT.

4.4.5. IDENTIFICAREA ZONELOR SPECTRALE INFLUENȚATE DE PREZENȚA PETROLULUI **EROARE! MARCAJ ÎN DOCUMENT NEDEFINIT.**

4.4.6. OBȚINEREA LUNGIMILOR DE UNDĂ SEMNIFICATIVE STATISTIC **EROARE! MARCAJ ÎN DOCUMENT NEDEFINIT.**

4.4.7. SELECȚIA ALEATOARE A PROBELOR PENTRU CALIBRARE ȘI A CELOR PENTRU VALIDAREA CURBEI DE CALIBRARE OBȚINUTE

EROARE! MARCAJ ÎN DOCUMENT NEDEFINIT.

4.4.8. OBȚINEREA MODELULUI DE CALIBRARE

EROARE! MARCAJ ÎN DOCUMENT NEDEFINIT.

4.4.9. VALIDAREA MODELULUI

EROARE! MARCAJ ÎN DOCUMENT NEDEFINIT.

4.4.10. UTILIZAREA MODELULUI VALIDAT PENTRU PREDICȚIA CONCENTRAȚIILOR THP DE LA PROBELE NECUNOSCUTE

EROARE! MARCAJ ÎN DOCUMENT NEDEFINIT.

4.4.11. VALIDAREA VALORILOR PREZISE

EROARE! MARCAJ ÎN DOCUMENT NEDEFINIT.

4.5. METODOLOGIA PENTRU INTERPRETAREA DATELOR

EROARE! MARCAJ ÎN DOCUMENT NEDEFINIT.

4.5.1. STRUCTURA BAZEI DE DATE

EROARE! MARCAJ ÎN DOCUMENT NEDEFINIT.

4.5.2. FUNCȚII STATISTICE UTILIZATE

EROARE! MARCAJ ÎN DOCUMENT NEDEFINIT.

4.5.3. REPREZENTĂRI GRAFICE UTILIZATE

EROARE! MARCAJ ÎN DOCUMENT NEDEFINIT.

4.5.4. REPREZENTAREA DISTRIBUȚIEI SPAȚIALE

EROARE! MARCAJ ÎN DOCUMENT NEDEFINIT.

5. REZULTATE

EROARE! MARCAJ ÎN DOCUMENT NEDEFINIT.

5.1. ANALIZA PARAMETRILOR SOLULUI ÎN ZONA SELECTATĂ

EROARE! MARCAJ ÎN DOCUMENT NEDEFINIT.

5.1.1. PH-UL SOLULUI

EROARE! MARCAJ ÎN DOCUMENT NEDEFINIT.

5.1.2. CONDUCTIVITATEA SOLULUI

EROARE! MARCAJ ÎN DOCUMENT NEDEFINIT.

5.1.3. SUBSTANȚA ORGANICĂ VOLATILĂ

EROARE! MARCAJ ÎN DOCUMENT NEDEFINIT.

5.1.4. RADIOACTIVITATEA SOLULUI

EROARE! MARCAJ ÎN DOCUMENT NEDEFINIT.

5.2. ANALIZA CONCENTRAȚIEI DE METALE GRELE DIN SOL ÎN ZONA SELECTATĂ **EROARE! MARCAJ ÎN DOCUMENT NEDEFINIT.**

5.2.1. VALORILE Cd ÎN SOL

EROARE! MARCAJ ÎN DOCUMENT NEDEFINIT.

5.2.2. VALORILE Cu ÎN SOL

EROARE! MARCAJ ÎN DOCUMENT NEDEFINIT.

5.2.3. VALORILE Mn ÎN SOL

EROARE! MARCAJ ÎN DOCUMENT NEDEFINIT.

5.2.4. VALORILE Ni ÎN SOL

EROARE! MARCAJ ÎN DOCUMENT NEDEFINIT.

5.2.5. VALORILE Pb ÎN SOL

EROARE! MARCAJ ÎN DOCUMENT NEDEFINIT.

5.2.6. VALORILE Zn ÎN SOL

EROARE! MARCAJ ÎN DOCUMENT NEDEFINIT.

5.3. ANALIZA VALORILOR THP DIN SOL ÎN ZONA SELECTATĂ

EROARE! MARCAJ ÎN DOCUMENT NEDEFINIT.

5.4. ANALIZA VEGETAȚIEI DIN FLORA SPONTANĂ ÎN ZONA SELECTATĂ **EROARE! MARCAJ ÎN DOCUMENT NEDEFINIT.**

5.5. CONCLUZII

EROARE! MARCAJ ÎN DOCUMENT NEDEFINIT.

6. STABILIREA UNEI METODE OPTIME DE FITOREMEDIERE **EROARE! MARCAJ ÎN DOCUMENT NEDEFINIT.**

6.1. ALEGEREA PLANTELOR UTILIZATE

EROARE! MARCAJ ÎN DOCUMENT NEDEFINIT.

6.2. DESCRIEREA EXPERIMENTULUI DE FITOREMEDIERE LA SCARĂ PILOT	EROARE! MARCAJ ÎN DOCUMENT NEDEFINIT.
6.3. DATELE OBTINUTE DIN ANALIZA PROBELOR VEGETALE ȘI DE SOL DIN CADRUL EXPERIMENTULUI DE FITOREMEDIERE	EROARE! MARCAJ ÎN DOCUMENT NEDEFINIT.
6.4. EVOLUTIA PLANTELOR DIN CADRUL STUDIULUI PILOT	EROARE! MARCAJ ÎN DOCUMENT NEDEFINIT.
6.5. CONCLUZII	EROARE! MARCAJ ÎN DOCUMENT NEDEFINIT.
7. CONCLUZII FINALE	EROARE! MARCAJ ÎN DOCUMENT NEDEFINIT.
CONTRIBUȚII ORIGINALE	EROARE! MARCAJ ÎN DOCUMENT NEDEFINIT.
POSIBILITĂȚI DE DEZVOLTARE ULTERIOARE	EROARE! MARCAJ ÎN DOCUMENT NEDEFINIT.
VALORIFICAREA REZULTATELOR OBTINUTE (ARTICOLE, CONFERINȚE)	EROARE! MARCAJ ÎN DOCUMENT NEDEFINIT.
BIBLIOGRAFIE	EROARE! MARCAJ ÎN DOCUMENT NEDEFINIT.
ANEXA 1- HĂRȚI ALE ZONEI EXTRACTIVE MOINEȘTIEROARE!	MARCAJ ÎN DOCUMENT NEDEFINIT.
ANEXA 2 – VALIDAREA MĂSURĂTORILOR CONCENTRAȚIILOR DE METALE GRELE UTILIZÂND SPECTROFOTOMETRUL DE ABSORBȚIE ATOMICĂ	EROARE! MARCAJ ÎN DOCUMENT NEDEFINIT.
ANEXA 3 – TABEL CENTRALIZATOR AL VALORILOR THP OBTINUTE	EROARE! MARCAJ ÎN DOCUMENT NEDEFINIT.

1. Elemente introductive

1.1. Argument

Dintre regiunile producătoare de petrol din țara noastră, municipiul Moinești ocupă un loc important. Exploatările petroliere care au avut loc de-a lungul anilor pe meleagurile moineștene, începând cu anul 1440 (Anghel 2002) au dus în timp la degradarea solului datorată accidentelor (Agenția pentru Protecția Mediului Bacău 2015) și poluării remanente (Iliaș, Drăghici et al. 2009, Lü, Xu et al. 2009, Berar, Micle et al. 2010, Băbuț, Micle et al. 2013) astfel că există posibilitatea ca terenurile să fi suferit o scădere a calității.

Rapoartele periodice ale Agenției pentru Protecția Mediului a județului Bacău conțin referiri la accidente de mediu înregistrate (Agenția pentru Protecția Mediului Bacău 2015), dar nu s-au găsit în literatura de specialitate studii aprofundate de monitorizare sau de analiză a gradului de poluare a solului cu produse petroliere, metale grele și elemente radioactive pentru această zonă.

Orașul Moinești este situat în partea de NV ($46^{\circ}26'N$, $26^{\circ}29'E$) a județului Bacău la limita dintre Carpații Orientali și Depresiunea Subcarpatică a Tazlăului. Aria de studiu se află în zona de contact dintre Subcarpații Moldovei și Carpații Orientali, pe versantul nordic al Dealului Osoiu (la poalele munților Goșmanu), în zona Schelei de Foraj Moinești (Anghel 2002).

Zona este administrată de primăria Moinești și se încadrează în tipul de folosință sensibilă (Agenția pentru Protecția Mediului Bacău 2015) fiind utilizată de către localnici pentru pășunat.

Datorită utilizării terenului ca și spațiu pentru pășunat este necesară o activitate de monitorizare și de analiză a gradului de bioacumulare a poluanților în vegetație.

O caracteristică a zonei Moineștiului este faptul că marea majoritate a sondelor și a conductelor care transportă produse petroliere sunt poziționate în imediata vecinătate a zonelor rezidențiale sau a zonelor utilizate pentru pășunat (Fig. 1).



Fig. 1 Pășune afectată de deversările petroliere

Petrolul deversat modifică proprietățile fizico-chimice și biologice ale solului, afectează flora și fauna periclitând astfel siguranța ecosistemelor și sănătatea populației datorită circulației poluanților prin lanțurile trofice (Michael and Ojha 2006, Mustafa, Juahir et al. 2015).

În zonele afectate cu petrol au fost raportate depășiri ale concentrațiilor de metale grele și elemente radioactive în sol (Asia, Jegede et al. 2007, Lü, Xu et al. 2009). Contaminarea ridicată a metalelor grele afectează grav biodiversitatea și poate avea efect devastator provocând inclusiv cancer (Robertson, McGill et al. 2007).

Din vizitele efectuate pe teren în zona aleasă pentru studiu, se poate observa că de-a lungul timpului s-au aplicat metode mecanice ce implică decopertarea solului poluat și adăugarea unui sol provenit din alte surse.

În concluzie, datorită:

- activității îndelungate a industriei extractive petroliere pentru această zonă, ceea ce posibil a condus la o poluare remanentă a solului,
 - nerealizării unei monitorizări consecvente pentru această zonă,
 - frecvenței cu care au loc accidente ecologice datorate fisurării conductelor de transport,
 - apropierii față de zonele rezidențiale,
 - utilizării ca și pășune a zonelor aflate în apropierea sondelor de extracție;
- se impune necesitatea efectuării unui studiu care să caracterizeze zona din punct de vedere al concentrației de total hidrocarburi petroliere (THP), metale grele și elemente radioactive a solului din zona de studiu, identificarea plantelor afectate din flora spontană și identificarea unei metode optime de fitoremediere cu plante care se pot adapta condițiilor climatice și de relief din zona Moineștiului.

1.2. Scopul și obiectivele tezei

Scopul tezei îl reprezintă cuantificarea gradului de poluare a solului din zona dealului Osoiu din municipiul Moinești, județul Bacău, evaluarea potențialelor riscuri și identificarea unei metode optime de fitoremediere a zonelor identificate.

Obiectivele generale care stau la baza studiului sunt:

- O1. - analiza stadiului actual al cercetărilor privind decontaminarea siturilor poluate cu produse petroliere;

O2. - caracterizarea fizico-chimică a zonei dealului Osoiu din municipiul Moinești, județul Bacău și identificarea zonelor poluate cu petrol;

O3. - identificarea unei metode optime de fitoremediere a zonelor identificate și a modalităților de implementare în alte zone poluate.

[...]

1.3. Planul (capitolele) tezei

Această teză conține un număr de **194** de pagini, structurate în **7** capitole, **100** de figuri și **42** de tabele.

[...]

4. Metodologia și metodele utilizate în studiul de cercetare

[...]

4.4. Metodologia pentru determinarea Total Hidrocarburilor din Petrol (THP) din sol

4.4.1. Pregătirea probelor de sol

Solul prelevat a fost uscat la etuvă la temperatura de 105°C până a ajuns la masă constantă după care a fost mărunțit, cernut prin sită la dimensiuni mai mici de 2 mm și omogenizat.

4.4.2. Realizarea curbei de etalonare

Pentru realizarea curbei de etalonare, a fost prelevat sol din două zone nepoluate, utilizate în activități de grădinărit, aflate în zona de interes, dar nefiind expuse riscului de poluare cu produse petroliere. Solul prelevat din zonele nepoluate, considerat etalon, a fost împărțit în recipiente în cantități de câte 30 g, separat pentru cele două tipuri de sol. Probele astfel obținute au fost codificate cu indicativul SB, respectiv SC.

Curba de etalonare a fost realizată în două etape, pentru măsurarea de concentrații de THP în sol mai mici decât 25 g/kg, respectiv pentru concentrații foarte mari, de până la 250 g/kg, specifice solurilor pe care s-au produs deversări directe de produse petroliere.

Petrolul utilizat pentru realizarea probelor etalon a fost colectat dintr-un punct de extracție, având compoziția specifică zonei. A fost lăsat într-un recipient de sticlă pentru trei zile, pentru separarea completă a apei de petrol, după care s-a colectat petrolul din stratul de la suprafață.

Pentru prima curbă de etalonare, s-a pregătit un amestec format din 6 g de petrol și ciclohexan până la un volum de 40ml. Au fost realizate câte 11 probe etalon pentru fiecare tip de sol, în care s-au adăugat cantități crescătoare din amestecul de petrol și ciclohexan, obținându-se concentrații de produs petrolier în sol prezentate în Tabel 1.

Tabel 1 Codificarea probelor etalon și concentrațiile de THP corespunzătoare pentru prima curbă de etalonare

Sol etalon 1			Sol etalon 2		
Cod probă	Cantitate amestec adăugată (ml)	Concentrație THP în sol (g/kg)	Cod probă	Cantitate amestec adăugată (ml)	Concentrație THP în sol (g/kg)
SB1a	0,0	0,0	SC1a	0,0	0,0
SB2a	0,5	2,5	SC2a	0,5	2,5
SB3a	1,0	5,0	SC3a	1,0	5,0
SB4a	1,5	7,5	SC4a	1,5	7,5
SB5a	2,0	10,0	SC5a	2,0	10,0
SB6a	2,5	12,5	SC6a	2,5	12,5
SB7a	3,0	15,0	SC7a	3,0	15,0
SB8a	3,5	17,5	SC8a	3,5	17,5
SB9a	4,0	20,0	SC9a	4,0	20,0
SB10a	4,5	22,5	SC10a	4,5	22,5
SB11a	5,0	25,0	SC11a	5,0	25,0

Pentru a doua curbă de etalonare, s-a pregătit un amestec format din 60 g de petrol și ciclohexan până la un volum de 200 ml. Au fost realizate câte 11 probe etalon pentru fiecare tip

de sol, în care s-au adăugat cantități crescătoare din amestecul de petrol și ciclohexan, obținându-se concentrații de produs petrolier în sol prezentate în Tabel 2.

Tabel 2 Codificarea probelor etalon și concentrațiile de THP corespunzătoare pentru curba de etalonare extinsă

Sol etalon 1			Sol etalon 2		
Cod probă	Cantitate amestec adăugată (ml)	Concentrație THP în sol (g/kg)	Cod probă	Cantitate amestec adăugată (ml)	Concentrație THP în sol (g/kg)
SB1b	0,0	0	SC1b	0,0	0
SB2b	2,5	25	SC2b	2,5	25
SB3b	5,0	50	SC3b	5,0	50
SB4b	7,5	75	SC4b	7,5	75
SB5b	10,0	100	SC5b	10,0	100
SB6b	12,5	125	SC6b	12,5	125
SB7b	15,0	150	SC7b	15,0	150
SB8b	17,5	175	SC8b	17,5	175
SB9b	20,0	200	SC9b	20,0	200
SB10b	22,5	225	SC10b	22,5	225
SB11b	25,0	250	SC11b	25,0	250

4.4.3. Efectuarea măsurătorilor

După uscarea probelor de sol, acestea au fost analizate cu ajutorul spectroscopiei de absorbție în infraroșu (FTIR) în vederea realizării curbei de etalonare. Pentru fiecare probă măsurătorile au fost realizate în triplicat, fiecare spectru fiind identificat prin codul probei și una din literele A, B sau C.

Pentru obținerea spectrelor a fost folosită metoda măsurării absorbției în reflexie difuză în infraroșu cu ajutorul unei unități Attenuated Total Reflectance (ATR) cu cristal de diamant. Pentru măsurători s-a utilizat Spectrometrul Tensor 27 IR Bruker cu interfața Golden Gate (Fig. 2).



Fig. 2 Spectrometrul Tensor 27 IR Bruker cu interfața Golden Gate

Spectrofotometrul este controlat de aplicația OPUS, care permite automatizarea procesului de prelucrare primară a datelor. Datele experimentale au fost obținute în domeniul spectral corespunzător numerelor de undă de la 4000 cm^{-1} la 700 cm^{-1} cu o rezoluție spectrală de 2 cm^{-1} ca o medie a 64 de scanări.

Probele experimentale de măsurat au fost pregătite după aceeași procedură: uscare, mărunțire, sitare. Spectrele de absorbție ATR au fost obținute în aceleași condiții ca și pentru probele etalon. Măsurătorile au fost realizate în triplicat.

Valorile obținute pentru probele de sol au fost raportate la valorile de referință pentru concentrațiile de THP din sol stabilite conform Ordinului de Ministru numărul 756/1997 (Guvernul României 1997). În **Eroare! Fără sursă de referință.** sunt prezentate pragurile pentru THP analizate în cadrul acestui studiu:

Element	VN(mg/kg sol uscat)	PA (mg/kg sol uscat)	PI (mg/kg sol uscat)
THP	<100	200	500

Tabel 3 Valorile de prag în mg/Kg sol uscat (VN - valoarea normală, PA– prag de alertă, PI – prag de intervenție) pentru solul cu utilizare sensibilă conform OM 756/1997 (Guvernul României 1997)

4.4.4. Prelucrarea zonei spectrale determinate

Zona spectrală a fost prelucrată utilizând metoda *Variației Normale Standardizate* (Standard Normal Variate - SNV).

Metoda SNV reprezintă o metodă de standardizare și este aplicată datelor obținute prin metode spectroscopice pentru eliminarea efectului de împrăștiere și încadrarea între limite a fiecărui spectru individual.

Astfel, fiecare valoare x_k dintr-un șir de valori X este transformată utilizând formula:

$$\widehat{x}_k = \frac{x_k - Media(X)}{DeviatiaStandard(X)}$$

unde: $\widehat{x}_k$ = valoarea individuală transformată,

x_k = valoarea individuală din șirul de valori X

X = șirul de valori

Spre deosebire de alte metode de standardizare, SNV utilizează doar datele din fiecare spectru și nu se raportează la media întregului set de date, fiind astfel eficientă pentru analiza seturilor de date ce nu prezintă similarități.

Efectul acestei transformări îl reprezintă înlăturarea interferențelor spectrale datorate împrăștierii și dimensiunilor particulelor, astfel, în final, fiecare spectru va fi centrat spre zero și variază între -2 și +2.

4.4.5. Identificarea zonelor spectrale influențate de prezența petrolului

S-a rulat o Analiză Corelațională Bivariată între THP și spectrul obținut pentru a identifica zonele spectrale influențate de prezența petrolului. Prin analiza corelațională bivariată se pot determina gradul și direcția de asociere dintre două variabile ordinale sau scalare. Rezultatul este prezentat sub forma unei matrice ce conține: numărul de cazuri analizate (sunt exceptate cazurile în care nu avem valori pentru una din variabile sau ambele), factorul de corelare r (cu semnul „+” arată o corelare direct proporțională, iar cu semnul „-” o corelare invers proporțională) și gradul de semnificație a factorului de corelare $Sig.$ (pentru ca factorul de corelare r să fie semnificativ statistic, valoarea lui $Sig. < 0,05$).

Pearson a propus o clasificare a gradului de corelare, astfel: $r < 0,5$ între cele două variabile există o slabă corelație; $0,5 \leq r < 0,7$ există o corelație medie; $0,7 \leq r < 0,9$ există o corelație puternică; iar pentru $r \geq 0,9$ există o corelație foarte puternică.

S-au identificat patru zone de lungimi de undă cu factor de corelație mai mare de 0,7: **1047-988; 1196-183; 2970-2839; 3920-3326.**

4.4.6. Obținerea lungimilor de undă semnificative statistic

S-a aplicat Regresia Liniară Multiplă (Multiple Linear Regression - MLR) în mod separat pe cele 4 regiuni identificate.

Regresia Liniară Multiplă (MLR) reprezintă o metodă de regresie clasică care combină liniar un set de mai mulți predictorii (variabile X independente) pentru a obține un singur rezultat (vector Y). Rezultatul poate fi exprimat în formă matriceală:

$$Y = Xb + f$$

sau:

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + \dots + b_nX_n + f$$

unde: Y = rezultatul, vectorul Y

X = matricea formată de valorile variabilelor X_i

b = vectorul coeficienților de regresie

f = eroarea

Obiectivul metodei este de a găsi acei termeni b care minimizează eroarea f . Pentru aceasta, setul de date trebuie să îndeplinească următoarele condiții: numărul de variabile X trebuie să fie mai mic decât numărul de valori; variabilele X trebuie să fie independente (testul de colinearitate trebuie să arate că nu există grad de colinearitate între variabile); nu există date lipsă în cadrul variabilelor implicate. Pentru validarea modelului se calculează eroarea standard pentru fiecare coeficient de regresie b_i .

Coeficienții de regresie b_i arată modul în care fiecare variabilă este ponderată atunci când se prezice un anumit răspuns Y.

În urma acestei analize s-au obținut **2 lungimi de undă semnificative statistic** ($Sig. < 0,05$): **2897 - 2896 cm^{-1}** (Tabel 4).

Tabel 4 Rezultatul aplicării MLR cu identificarea celor două lungimi de undă semnificative

Anova Table						
Multiple Correlation: 0.9936081 (cal) 0.5561497 (val)						
R-Square: 0.9872571 (cal) -1.095516 (val)						
	SS	df	MS	F ratio	p value	B-coefficients
Summary						STDerr
Model	1.04E+10	137	7.57E+07	7.917476	4.86E-05	
Error	1.34E+08	14	9558437			

Adjusted Total	1.05E+10	151	6.95E+07				
Variable							
2897.921	4.87E+07	1	4.87E+07	5.090829	0.04057	-2.66E+07	1.18E+07
2896.956	4.98E+07	1	4.98E+07	5.212229	0.03857	2.58E+07	1.13E+07

4.4.7. Selecția aleatoare a probelor pentru calibrare și a celor pentru validarea curbei de calibrare obținute

Au fost selectate aleatoriu un număr de 80 de probe pentru calibrare (probele 34 - 103) și un număr de 72 de probe pentru validare (1-33 și 104-152) (Fig. 3).

The screenshot shows the 'New Project' window in The Unscrambler X. The main data table has columns: Soluri_vechi_1, Cod proba, Adancime, TPH, and 13 TPH measurements (3998.26277 to 3988.1). The table is divided into two sections: Calibration (rows 74-103) and Validation (rows 1-33 and 104-152). The calibration set includes samples 34-103, and the validation set includes samples 1-33 and 104-152. The TPH measurements are listed in columns 5-17. The table is sorted by TPH, with values ranging from approximately 0.0000 to 12500.0000. The interface also shows a 'Vendor: Excel' section with file information and a 'Flow data' section.

Fig. 3 Captură ecran etapa selecție aleatoare

4.4.8. Obținerea modelului de calibrare

S-a rulat metoda de regresie Partial Least Square (PLSR) pentru probele selectate pentru calibrare (Fig.).

[...]

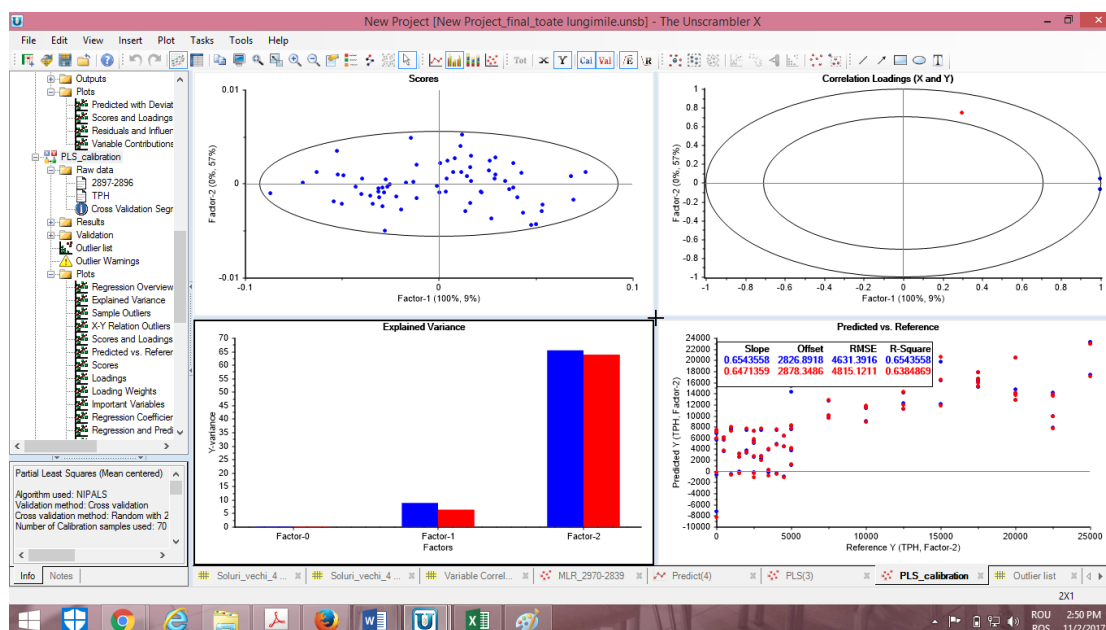


Fig. 22 Captură de ecran etapa regresiei PLSR aplicată probelor pentru calibrare

4.4.9. Validarea modelului

Modelul obținut la calibrare a fost validat apoi pe celelalte 72 de probe (Fig. 4).

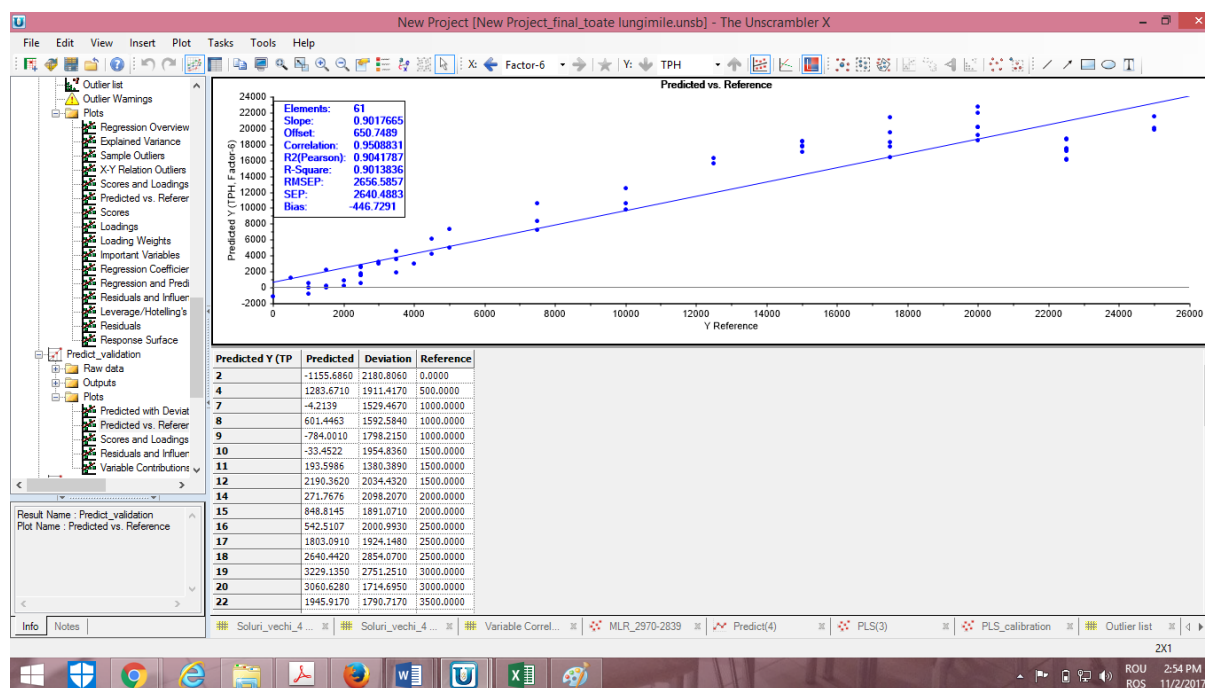


Fig. 4 Captură de ecran - validarea curbei de calibrare

4.4.10. Utilizarea modelului validat pentru predicția concentrațiilor THP de la probele necunoscute

Se aplică modelul validat pentru predicția concentrațiilor THP de la probele necunoscute (Fig. 5). Tabelul rezultat conține valorile prezise și devierea de la modelul de calibrare.

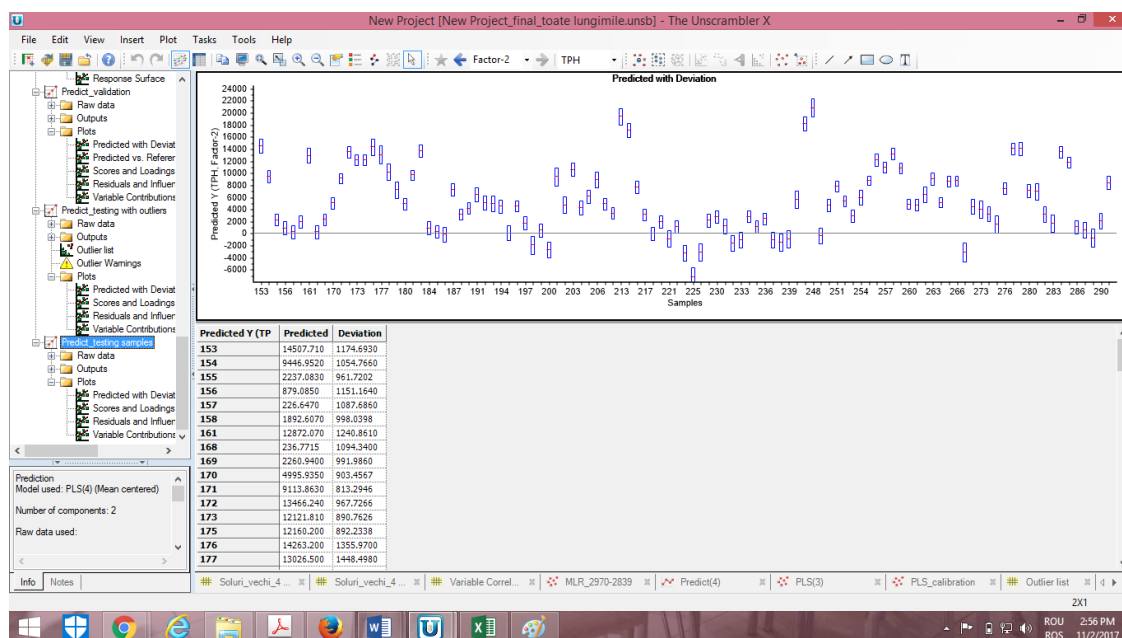


Fig. 5 Predicția concentrațiilor THP de la probele necunoscute

Valorile prezise sunt reprezentate grafic printr-o linie roșie încadrată într-un dreptunghi albastru ce reprezintă marja de eroare (Fig. 6) și pot fi exportate sub formă de tabel (Fig. 7).

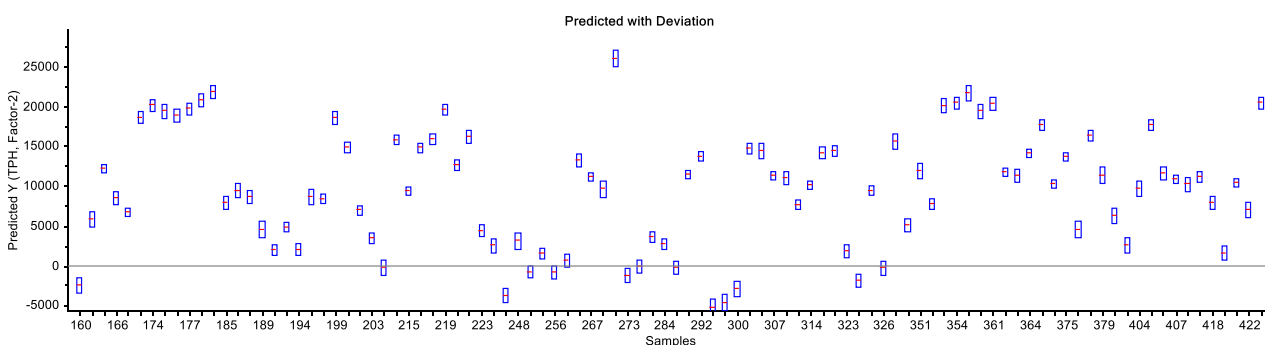


Fig. 6 Captură de ecran ce conține reprezentarea grafică a valorilor prezise pentru probele 160-412

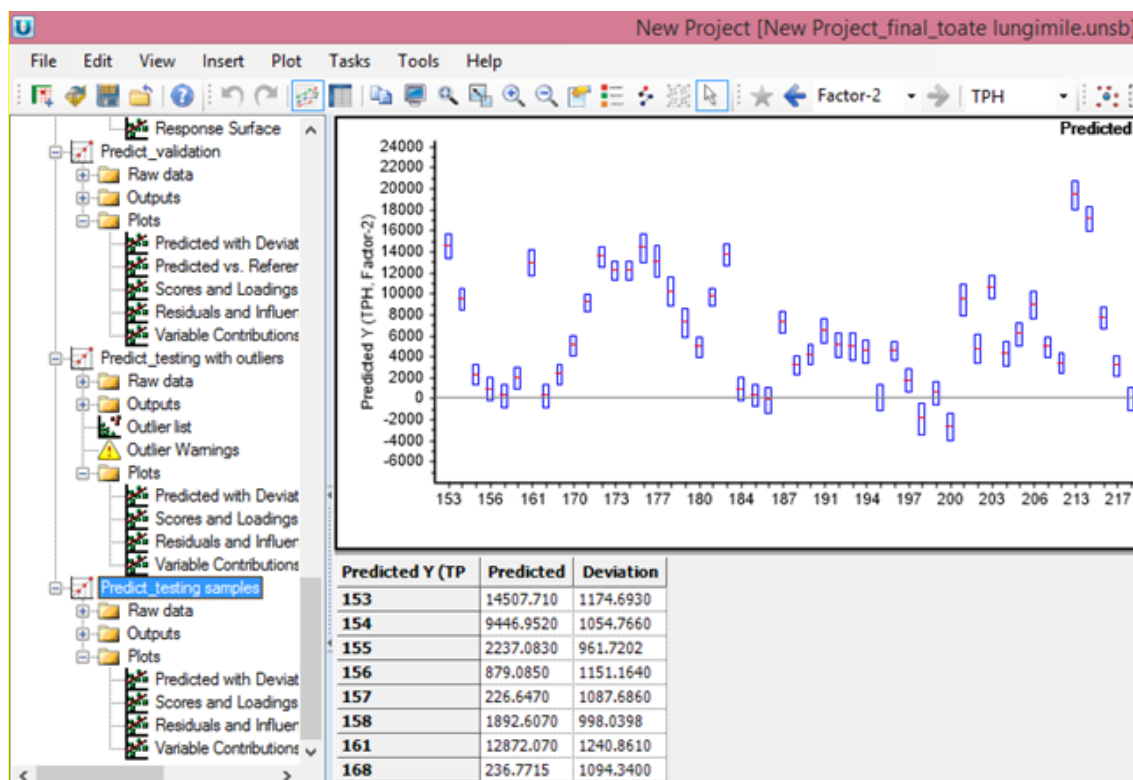


Fig. 7 Captură de ecran ce conține reprezentarea grafică și tabelul generat

4.4.11. Validarea valorilor prezise

Identificarea măsurătorilor pentru care deviația față de curbă este semnificativă s-a realizat cu ajutorul hărții probelor (Fig.) unde probele cu albastru reprezintă valorile generate de curba de calibrare, iar cele verzi valorile prezise. Probele ce se găsesc în interiorul conturului sunt considerate valide, cu o deviere de la curba de calibrare suficient de mică.

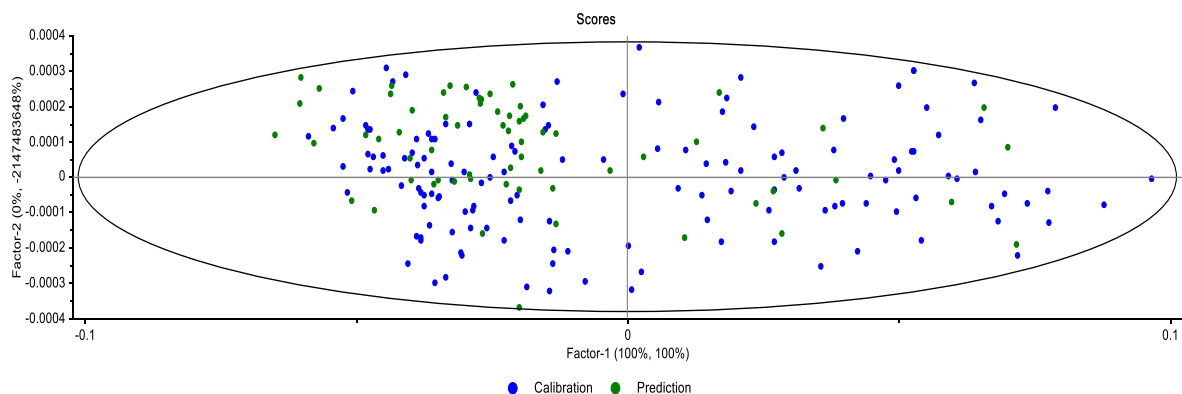


Fig. 27 Harta probelor, unde marcajele cu albastru reprezintă valorile generate de curba de calibrare, iar cele verzi valorile prezise

Valorile ce depășesc conturul pot fi marcate și eliminate din lista de valori.

Din analiza hărții probelor se poate observa că valorile prezise formează două grupe. Aceste grupe trebuie să fie în relație cu cele două lungimi de undă obținute. Pentru verificarea corespondenței se analizează reprezentarea grafică a încărcării pe axa X a celor doi factori (Fig. 8). Se poate observa că gradul de semnificață este de aproximativ 0,7 pentru ambele lungimi de undă.

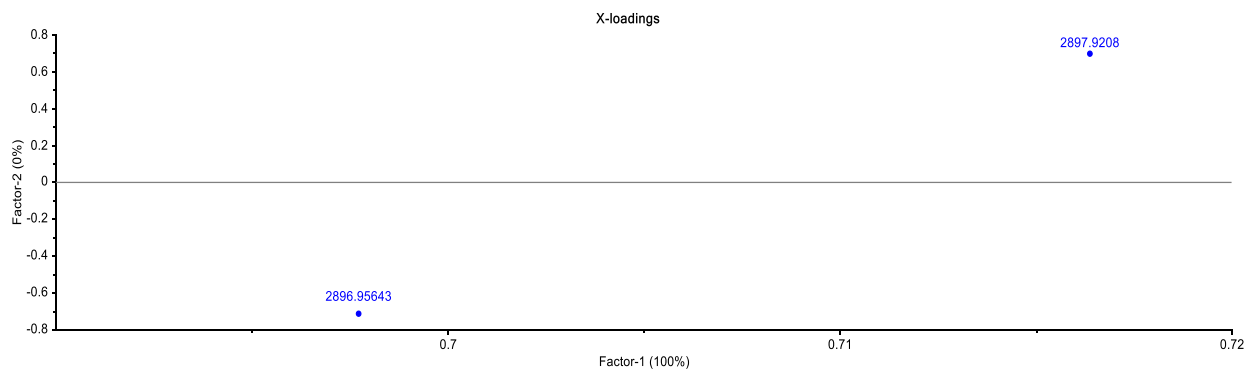


Fig. 8 Reprezentarea grafică a încărcării pe axa X a celor doi factori

Se poate concluziona că valorile prezise și validate prin harta probelor corespund ambelor lungimi de undă identificate.

Din Fig. se poate observa că valorile prezise tind să fie grupate în jurul valorilor generate prin calibrare în cazul grupului din stânga, pe când în cel din dreapta gradul de împrăștiere a valorilor prezise față de valorile generate prin calibrare este mai mare. Aceasta se poate datora

influenței pe care unele valori o au din punct de vedere statistic asupra celorlalte. Dacă există astfel de situații ele trebuie eliminate pentru a întări modelul generat prin calibrare.

Pentru a verifica cât de bine sunt descrise valorile prezise de către modelul generat și identificarea valorilor cu posibile influențe asupra celorlalte se utilizează metodele statistice Leverage și Hotelling's T^2 .

Gradul de influență al unei probe (Leverage) este definit ca și distanța de la proba prezisă către centrul modelului. În valoare absolută acesta este întotdeauna mai mare ca 0 și poate urca până la 1, valorile mai mari ca 1 indicând probele ce este posibil să reprezinte factori de influență.

Metoda Hotelling's T^2 calculează un indice de influență relativă ce ține cont și de distanțele dintre valorile preconizate, punând în evidență astfel și cazurile în care există o probă cu factor de influență deși indicele Leverage absolut este mai mic decât 1, sau cazul în care există probe ce nu prezintă risc de influență deși Leverage absolut este mai mare decât 1.

Aplicația Unscrambler generează reprezentarea grafică a factorilor Leverage pentru fiecare probă prezisă (coloanele albastre), coeficientul Hotelling's T^2 calculat fiind reprezentat printr-o linie roșie. Probele al căror grafic depășește linia Hotelling reprezintă un factor de influență și trebuie eliminate din grupul de valori (Fig. 9).

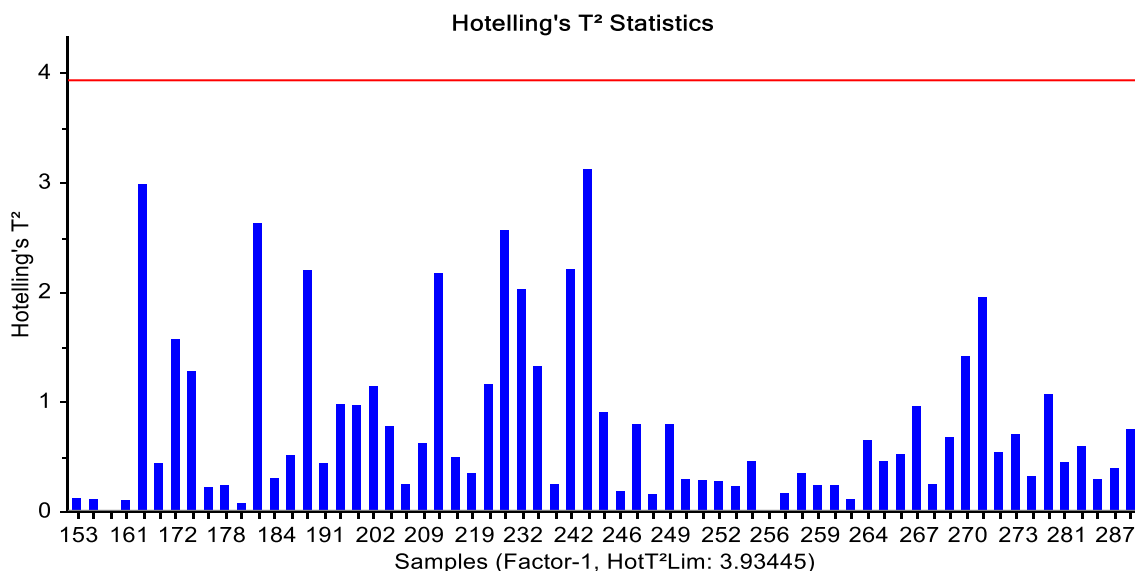


Fig. 9 Reprezentarea grafică a factorilor Leverage pentru fiecare probă prezisă (coloanele albastre), și a coeficientul Hotelling's T^2 calculat (linia roșie)

Gradul de acuratețe poate fi ales de către utilizator, marjele de eroare permise de aplicație fiind: 0,1%, 0,5%, 1%, 5%, 10% și 25%. Pentru evaluarea modelului generat a fost aleasă marja de eroare de 5% (Fig. 10).

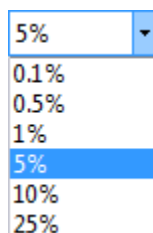


Fig. 10 Captură de ecran cu lista de opțiuni pentru setarea marjei de eroare

[...]

5. Rezultate

5.1. Analiza parametrilor solului în zona selectată

5.1.1. pH-ul solului

Valorile măsurate pentru pH pentru adâncimea 0-30 cm sunt cuprinse între 5,26 (minim) și 8,51 (maxim), cu o medie de 7,24 (Tabel 5). Pentru verificarea normalității distribuției au fost utilizate testul Kolmogorov-Smirnov (Tabel 6) și histograma frecvenței de distribuție (Fig.). Din analiza rezultatelor obținute se poate concluziona că valorile măsurate pentru pH-ul solului respectă o distribuție normală.

Tabel 5. Sumarul analizei statistice descriptive pentru valorile măsurate ale pH-ului solului pentru adâncimea 0-30 cm

	Valoare	Eroare standard
Media	7,24	0,133
Mediana	7,36	
Dispersia	0,62	
Abaterea standard	0,787	
Minimum	5,26	
Maximum	8,51	
Amplitudinea	3,25	

Tabel 6. Sumarul testului Kolmogorov-Smirnov aplicat pentru verificarea normalității distribuției valorilor pH-ului solului pentru adâncimea 0-30 cm

Valoare calculată	Coefficientul de semnificație
0,089	0,200

Coefficientul de asimetrie	de	-0,372	0,398
Coefficientul de aplatizare	de	-0,208	0,778

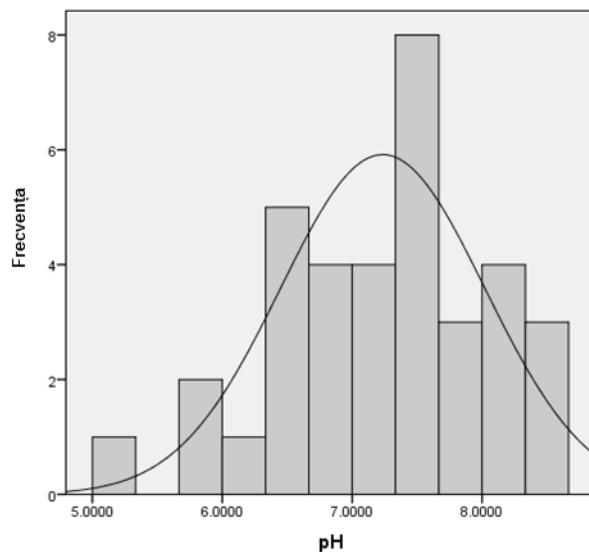


Fig. 34 Histograma frecvenței de distribuție a valorilor măsurate pentru pH-ul solului pentru adâncimea 0-30 cm

În Tabel 7 sunt prezentate valorile înregistrate pentru pH-ul solului clasificate pe domeniile de aciditate. Se poate observa că pentru adâncimea 0-30 cm, valoarea înregistrată pentru proba martor (M) se găsește în categoria „Ușor alcalin”, în timp ce, trei dintre valorile înregistrate în jurul sondei de extracție (PS1, PS3, PS4) se găsesc în categoria „Moderat alcalin”, iar cea de-a patra (PS2) în categoria „Puternic alcalin”. Valorile măsurate pentru cele 30 de locații pentru adâncimea 0-30 cm, sunt distribuite între categoriile „Puternic acid” și „Moderat alcalin”, astfel: o valoare în categoria „Puternic acid”, două valori în categoria „Moderat acid”, șase valori în categoria „Ușor acid”, 10 valori în categoria „Neutru”, șapte valori în categoria „Ușor alcalin” și patru valori în categoria „Moderat alcalin”.

Tabel 7. Valorile măsurate pentru pH-ul solului pe cele două adâncimi și clasificarea pe domenii de aciditate a valorilor

ID locație	Coordonate locație		pH			
	Latitudine	Longitudine	Adâncime 0-30 cm	Clasificare	Adâncime 30-60 cm	Clasificare
M	46,483354167	26,483361111	7,50	Ușor alcalin	7,55	Ușor alcalin
PS1	46,483083333	26,471333333	8,28	Moderat alcalin	8,07	Moderat alcalin
PS2	46,483083333	26,471361111	8,51	Puternic alcalin	8,44	Moderat alcalin
PS3	46,483194444	26,471416667	8,40	Moderat alcalin	8,27	Moderat alcalin
PS4	46,483333333	26,470972222	8,02	Moderat alcalin	7,62	Ușor alcalin
P1	46,482666667	26,471694444	6,44	Ușor acid	6,60	Neutru
P2	46,482611111	26,471666667	6,67	Neutru	7,30	Neutru
P3	46,482361111	26,471694444	5,99	Moderat acid	5,96	Moderat acid
P4	46,482222222	26,471666667	5,91	Moderat acid	6,00	Moderat acid
P5	46,481805556	26,471666667	5,26	Puternic acid	5,25	Puternic acid
P6	46,482555556	26,471861111	6,53	Ușor acid	7,70	Ușor alcalin
P7	46,482333333	26,471888889	7,85	Ușor alcalin	7,87	Ușor alcalin
P8	46,481944444	26,471666667	7,07	Neutru	7,53	Ușor alcalin
P9	46,481527778	26,472305556	7,36	Neutru	7,60	Ușor alcalin
P10	46,481527778	26,472305556	7,36	Neutru		
P11	46,481694444	26,472444444	6,79	Neutru		
P12	46,481777778	26,472444444	6,94	Neutru		
P13	46,481888889	26,472611111	7,46	Ușor alcalin		
P14	46,482083333	26,473027778	6,28	Ușor acid		
P15	46,482500000	26,473416667	8,47	Moderat alcalin		
P16	46,482416667	26,474000000	8,07	Moderat alcalin		
P17	46,482194444	26,474333333	7,21	Neutru		
P18	46,482222222	26,474694444	6,97	Neutru		
P19	46,482000000	26,474833333	8,20	Moderat alcalin		
P20	46,481361111	26,474833333	7,95	Moderat alcalin		
P21	46,481000000	26,474916667	7,74	Ușor alcalin		
P22	46,480888889	26,474844444	7,44	Ușor alcalin		

ID locație	Coordonate locație		pH			
	Latitudine	Longitudine	Adâncime 0-30 cm	Clasificare	Adâncime 30-60 cm	Clasificare
P23	46,480916667	26,474583333	7,27	Neutru		
P24	46,481111111	26,473861111	6,38	Ușor acid		
P25	46,480777778	26,472250000	6,52	Ușor acid		
P26	46,480916667	26,470944444	7,48	Ușor alcalin		
P27	46,480722222	26,470527778	7,49	Ușor alcalin		
P28	46,480777778	26,470361111	7,53	Ușor alcalin		
P29	46,480583333	26,470166667	6,57	Ușor acid		
P30	46,483222222	26,471333333	7,31	Neutru		

A fost realizată harta de distribuție a valorilor măsurate pentru pH pe adâncimea 0-30 cm (Fig. 11) din care se poate observa că valorile din domeniul acid sunt grupate, pe când valorile din domeniul neutru-alcalin sunt răspândite în toată zona studiată.

Pentru a putea explica variația spațială au fost comparate valorile înregistrate pe ambele adâncimi (Tabel 7, Fig. 12) în locația martor, în cele patru locații asociate sondei de extracție, în locațiile unde s-a observat gruparea de valori din domeniul acid și în imediata apropiere.

Se observă că în zona identificată valorile pH-ului sunt în domeniul acid pentru ambele adâncimi, pe când în zonele alăturate se poate observa o diferență între valorile din adâncimea 30-60 cm apropiate de valorile din locația martor și valorile pentru solul de suprafață care sunt mai scăzute. În locațiile din zona sondei, se înregistrează valori majorate în prima adâncime față de a doua, în ambele cazuri pH-ul fiind încadrat în domeniul alcalin.

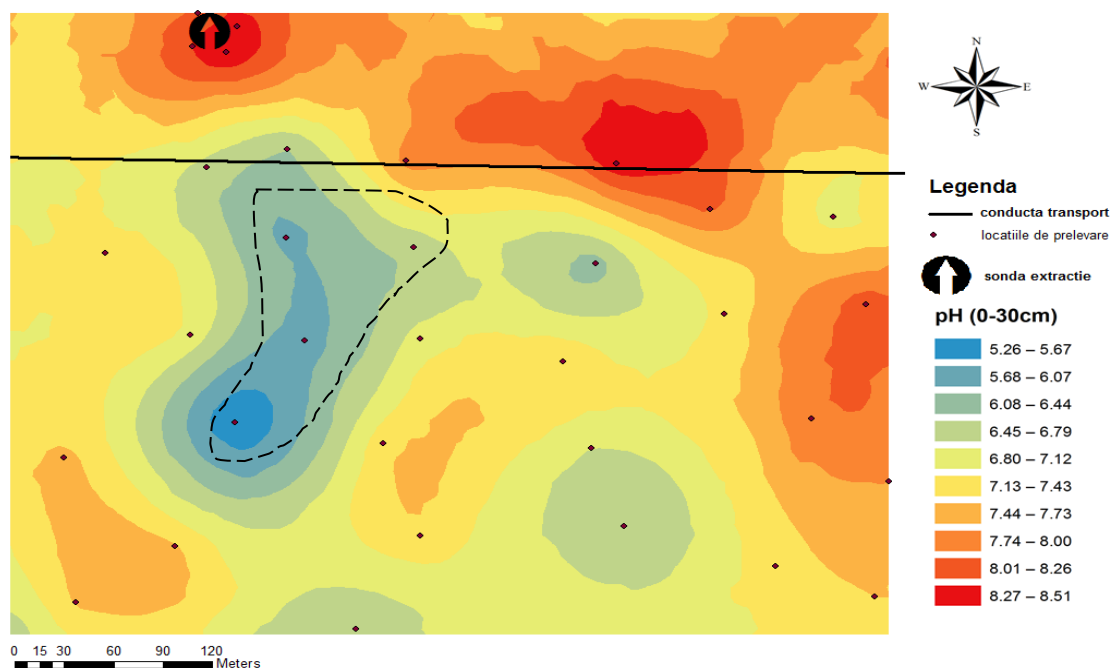


Fig. 11 Distribuția spațială a valorilor înregistrate pentru pH-ul solului pe adâncimea 0-30 cm. Cu linie punctată este marcată zona identificată

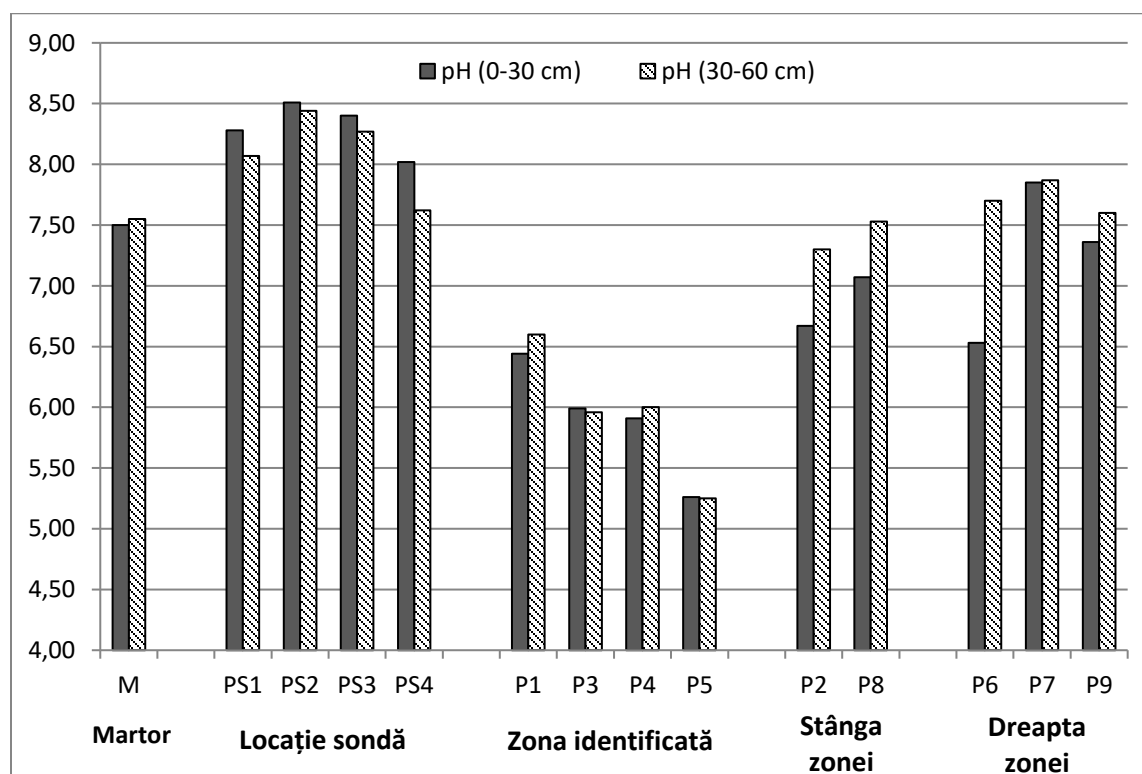


Fig. 12 Comparație între valorile înregistrate pentru pH-ul solului pe cele două adâncimi (0-30 cm și 30-60 cm) luând în considerare locațiile de prelevare

[...]

5.2. Analiza concentrației de metale grele din sol în zona selectată

5.2.1. Valorile Cd în sol

Valorile măsurate pentru concentrația Cd în sol pentru adâncimea 0-30 cm sunt cuprinse între 1,200 mg/kg sol uscat (minim) și 3,090 mg/kg sol uscat (maxim), cu o medie de 2,647 mg/kg sol uscat (Tabel 8). Pentru verificarea normalității distribuției au fost utilizate testul Kolmogorov-Smirnov (Tabel 9) și histograma frecvenței de distribuție (Fig. 13). Din analiza rezultatelor obținute se poate concluziona că valorile măsurate pentru concentrația Cd în sol respectă o distribuție normală.

Tabel 8 Sumarul analizei statistice descriptive pentru valorile măsurate pentru concentrația Cd în sol pentru adâncimea 0-30 cm

	Valoare	Eroare standard
Media	2,647	0,0675
Mediana	2,700	
Dispersia	0,160	
Abaterea standard	0,399	
Minimum	1,200	
Maximum	3,090	
Amplitudinea	1,890	
Coeficientul de asimetrie	-1,740	0,398
Coeficientul de aplatare	4,243	0,778

Tabel 9 Sumarul testului Kolmogorov-Smirnov aplicat pentru verificarea normalității distribuției valorilor pentru concentrația Cd în sol pentru adâncimea 0-30 cm

Valoare calculată	Coeficientul de semnificață
0,134	0,114

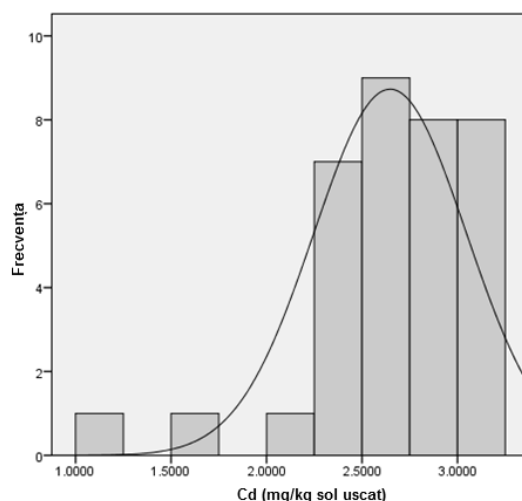


Fig. 13 Histograma frecvenței de distribuție a valorilor măsurate pentru concentrația Cd în sol pentru adâncimea 0-30 cm

Comparativ cu proba martor, pentru adâncimea 0-30 cm, se poate observa că pentru o singură probă s-au înregistrat valori mai mici decât aceasta (Tabel 10).

Tabel 10 Valorile măsurate pentru concentrația Cd în sol pe cele două adâncimi și rezultatul comparației cu valoarea înregistrată pentru proba martor și valorile de prag pentru sol sensibil (Guvernul României 1997)

ID locație	Coordonate locație		Concentrația Cd în sol (mg/kg sol uscat)			
	Latitudine	Longitudine	Adâncime 0-30 cm	Comparație cu valorile de prag	Adâncime 30-60 cm	Comparație cu valorile de prag
M	46,483354167	26,483361111	1,71	peste VN	2,08	peste VN
PS1	46,483083333	26,471333333	2,27	peste VN	3,09	peste PA
PS2	46,483083333	26,471361111	2,17	peste VN	3,10	peste PA
PS3	46,483194444	26,471416667	1,20	peste VN	3,05	peste PA
PS4	46,483333333	26,470972222	2,32	peste VN	3,13	peste PA
P1	46,482666667	26,471694444	2,68	peste VN	2,18	peste VN
P2	46,482611111	26,471666667	2,70	peste VN	1,98	peste VN
P3	46,482361111	26,471694444	2,79	peste VN	2,66	peste VN
P4	46,482222222	26,471666667	2,80	peste VN	2,34	peste VN
P5	46,481805556	26,471666667	2,69	peste VN	2,51	peste VN
P6	46,482555556	26,471861111	3,01	peste PA	2,71	peste VN
P7	46,482333333	26,471888889	3,03	peste PA	2,69	peste VN
P8	46,481944444	26,471666667	2,90	peste VN	2,59	peste VN
P9	46,481527778	26,472305556	3,02	peste PA	2,47	peste VN
P10	46,481527778	26,472305556	2,95	peste VN		
P11	46,481694444	26,472444444	3,06	peste PA		
P12	46,481777778	26,472444444	2,72	peste VN		

ID locație	Coordonate locație		Concentrația Cd în sol (mg/kg sol uscat)			
	Latitudine	Longitudine	Adâncime 0-30 cm	Comparație cu valorile de prag	Adâncime 30-60 cm	Comparație cu valorile de prag
P13	46,481888889	26,472611111	2,57	peste VN		
P14	46,482083333	26,473027778	3,01	peste PA		
P15	46,482500000	26,473416667	2,50	peste VN		
P16	46,482416667	26,474000000	2,63	peste VN		
P17	46,482194444	26,474333333	2,95	peste VN		
P18	46,482222222	26,474694444	3,04	peste PA		
P19	46,482000000	26,474833333	2,39	peste VN		
P20	46,481361111	26,474833333	3,01	peste PA		
P21	46,481000000	26,474916667	2,48	peste VN		
P22	46,480888889	26,474844444	2,76	peste VN		
P23	46,480916667	26,474583333	2,69	peste VN		
P24	46,481111111	26,473861111	2,60	peste VN		
P25	46,480777778	26,472250000	2,36	peste VN		
P26	46,480916667	26,470944444	2,47	peste VN		
P27	46,480722222	26,470527778	2,31	peste VN		
P28	46,480777778	26,470361111	2,85	peste VN		
P29	46,480583333	26,470166667	2,92	peste VN		
P30	46,483222222	26,471333333	3,09	peste PA		

Comparativ cu valorile de prag (Guvernul Romaniei 1997), toate valorile depășesc valoarea normală (VN=1 mg/kg sol uscat), iar un număr de opt concentrații înregistrate depășesc pragul de alertă (PA=3 mg/kg sol uscat), dar fără a depăși pragul de intervenție (**Eroare! Fără sursă de referință.**). Toate cele patru valori corespunzătoare locațiilor din jurul sondei de extracție se găsesc în apropiere de pragul de alertă: 2,90-3,06 mg/kg. Valoarea concentrației din locația martor (1,71 mg/kg) depășește valoarea normală conform OM 767/1997(Guvernul Romaniei 1997), astfel este posibil să existe o încărcare naturală a solului.

În Fig. 14 este reprezentată distribuția spațială a concentrațiilor de Cd înregistrate în sol pe adâncimea 0-30 cm. Se pot observa mai multe zone de maxim, în aria influențată de sonda de extracție și în alte două zone din imediata apropiere a conductei de transport. De asemenea se poate observa o zonă de minim ce se suprapune pe zona din domeniul de pH acid.

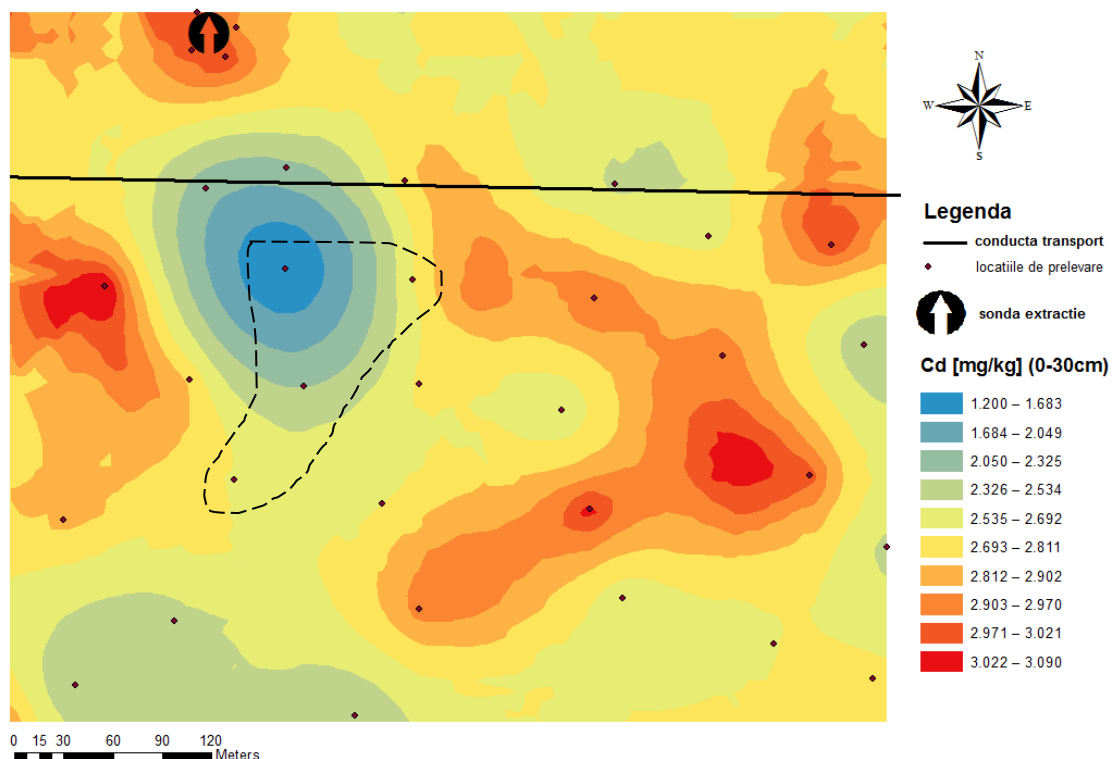


Fig. 14 Distribuția spațială a concentrațiilor de Cd înregistrate în sol pe adâncimea 0-30 cm. Cu linie punctată este marcată zona identificată

Din analiza distribuției valorilor pe cele două adâncimi (Fig. 15) se pot observa valori mai mari în a doua adâncime pentru martor și locațiile din apropierea sondei, posibil datorită procesului de transfer vertical. Pentru majoritatea celorlalte locații, se observă valori mai mari în orizontul 0-30 cm.

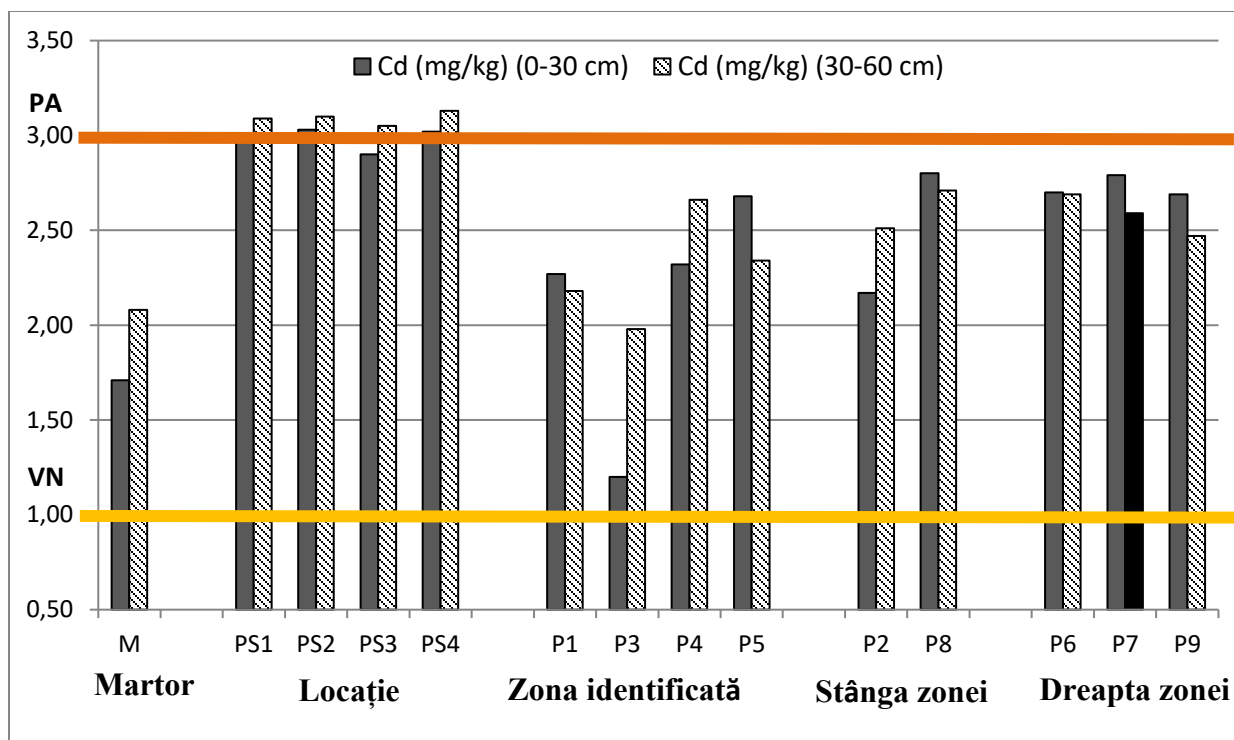


Fig. 15 Valorile înregistrate pentru concentrațiile Cd din sol pe cele două adâncimi (0-30 cm și 30-60 cm)

[...]

5.2.5. Valorile Pb în sol

Valorile măsurate pentru concentrația Pb în sol pentru adâncimea 0-30 cm sunt cuprinse între 20,300 mg/kg sol uscat (minim) și 63,410 mg/kg sol uscat (maxim), cu o medie de 38,217mg/kg sol uscat (Tabel 11). Pentru verificarea normalității distribuției au fost utilizate testul Kolmogorov-Smirnov (Tabel 12) și histograma frecvenței de distribuție (Fig. 16). Din analiza rezultatelor obținute se poate concluziona că valorile măsurate pentru concentrația Pb în sol respectă o distribuție normală.

Comparativ cu proba martor, pentru adâncimea 0-30 cm, se poate observa că pentru o singură probă s-au înregistrat valori mai mici decât aceasta (Tabel 13).

Tabel 11 Sumarul analizei statistice descriptive pentru valorile măsurate pentru concentrația Pb în sol pentru adâncimea 0-30 cm

	Valoare	Eroare standard
Media	38,217	1,569
Mediana	36,600	
Dispersia	86,201	
Abaterea standard	9,284	
Minimum	20,300	
Maximum	63,410	
Amplitudinea	43,110	
Coeficientul de asimetrie	0,519	0,398
Coeficientul de aplatizare	0,440	0,778

Tabel 12 Sumarul testului Kolmogorov-Smirnov aplicat pentru verificarea normalității distribuției valorilor pentru concentrația Pb în sol pentru adâncimea 0-30 cm

Valoare calculată	Coeficientul de semnificață
0,123	0,199

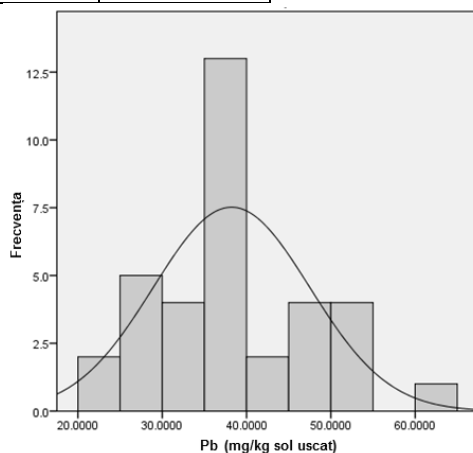


Fig. 16 Histograma frecvenței de distribuție a valorilor măsurate pentru concentrația Pb în sol pentru adâncimea 0-30 cm

Au fost înregistrate depășiri ale valorii normale ($VN=20$ mg/kg) pentru 29 de locații, cinci depășind pragul de alertă ($PA=50$ mg/kg), inclusiv două locații din jurul sondei de extracție, dar fără a atinge pragul de intervenție ($PI=100$ mg/kg) (Tabel 13). Valoarea înregistrată pentru proba martor (25.39 mg/kg) depășește valoarea normală conform OM 767/1997 (Guvernul României 1997).

Tabel 13 Valorile măsurate pentru concentrația Pb în sol pe cele două adâncimi și rezultatul comparației cu valoarea înregistrată pentru proba martor și valorile de prag pentru sol sensibil (Guvernul României 1997)

ID locație	Coordonate locație		Concentrația Pb în sol (mg/kg sol uscat)			
	Latitudine	Longitudine	Adâncime 0-30 cm	Comparație cu valorile de prag	Adâncime 30-60 cm	Comparație cu valorile de prag
M	46,483354167	26,483361111	25,39	peste VN	27,73	peste VN
PS1	46,483083333	26,471333333	36,60	peste VN	47,09	peste VN
PS2	46,483083333	26,471361111	32,91	peste VN	55,09	peste PA
PS3	46,483194444	26,471416667	20,30	peste VN	56,06	peste PA
PS4	46,483333333	26,470972222	35,69	peste VN	54,56	peste PA
P1	46,482666667	26,471694444	38,83	peste VN	43,37	peste VN
P2	46,482611111	26,471666667	38,35	peste VN	31,81	peste VN
P3	46,482361111	26,471694444	40,69	peste VN	35,65	peste VN
P4	46,482222222	26,471666667	35,94	peste VN	35,56	peste VN
P5	46,481805556	26,471666667	45,92	peste VN	34,29	peste VN
P6	46,482555556	26,471861111	39,08	peste VN	38,28	peste VN
P7	46,482333333	26,471888889	45,75	peste VN	37,00	peste VN
P8	46,481944444	26,471666667	54,07	peste PA	38,60	peste VN
P9	46,481527778	26,472305556	50,01	peste PA	32,12	peste VN
P10	46,481527778	26,472305556	36,39	peste VN		
P11	46,481694444	26,472444444	45,92	peste VN		
P12	46,481777778	26,472444444	36,94	peste VN		
P13	46,481888889	26,472611111	32,59	peste VN		
P14	46,482083333	26,473027778	38,57	peste VN		
P15	46,482500000	26,473416667	34,17	peste VN		
P16	46,482416667	26,474000000	51,64	peste PA		
P17	46,482194444	26,474333333	47,56	peste VN		
P18	46,482222222	26,474694444	35,27	peste VN		
P19	46,482000000	26,474833333	51,98	peste PA		
P20	46,481361111	26,474833333	39,68	peste VN		
P21	46,481000000	26,474916667	24,84	peste VN		
P22	46,480888889	26,474844444	28,54	peste VN		
P23	46,480916667	26,474583333	28,46	peste VN		
P24	46,481111111	26,473861111	35,93	peste VN		
P25	46,480777778	26,472250000	35,70	peste VN		
P26	46,480916667	26,470944444	25,72	peste VN		
P27	46,480722222	26,470527778	28,38	peste VN		
P28	46,480777778	26,470361111	33,61	peste VN		
P29	46,480583333	26,470166667	42,78	peste VN		
P30	46,483222222	26,471333333	63,41	peste PA		

În Fig. 17 este reprezentată distribuția spațială a concentrațiilor de Pb înregistrate în sol pe adâncimea 0-30 cm. Se poate observa o zonă de minim ce se suprapune pe zona identificată, concentrațiile ridicate fiind răspândite pe toată suprafața studiată.

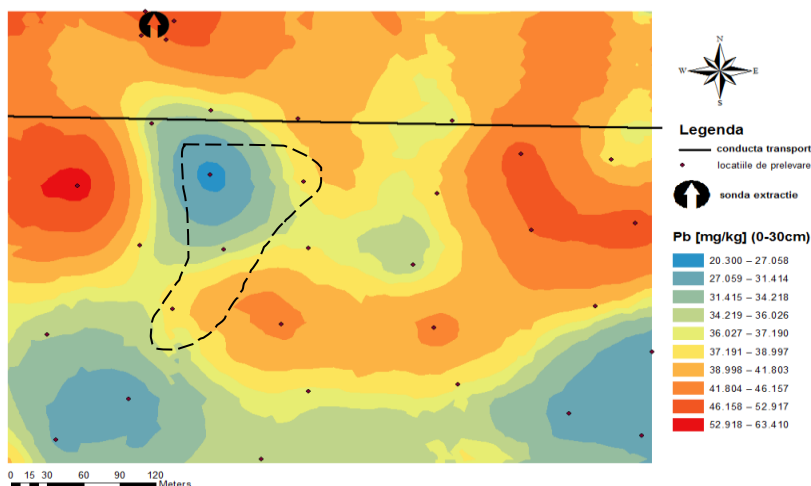


Fig. 17 Distribuția spațială a concentrațiilor de Pb înregistrate în sol pe adâncimea 0-30 cm. Cu linie punctată este marcată zona identificată

Din analiza distribuției valorilor pe cele două adâncimi (Fig. 18) se pot observa valori mai mari în a doua adâncime pentru majoritatea locațiilor, cea mai mare diferență înregistrându-se pentru locațiile din apropierea sondei.

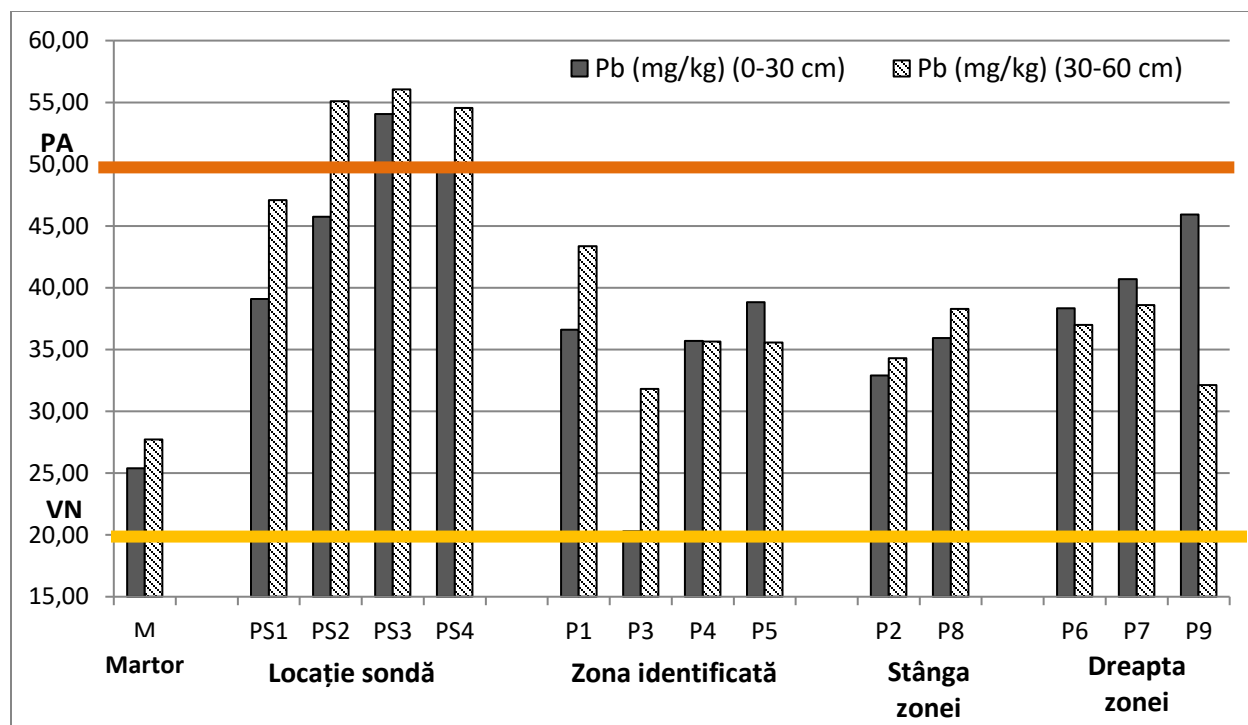


Fig. 18 Valorile înregistrate pentru concentrațiile Pb din sol pe cele două adâncimi (0-30 cm și 30-60 cm)

[...]

5.3. Analiza valorilor THP din sol în zona selectată

Valorile măsurate pentru concentrația THP în sol pentru adâncimea 0-30 cm sunt cuprinse între 10568,840 mg/kg (minim) și 193140,000 mg/kg (maxim), cu o medie de 49803,040 mg/kg (Tabel 14). Pentru verificarea normalității distribuției au fost utilizate testul Kolmogorov-Smirnov (Tabel 15) și histograma frecvenței de distribuție (Fig.19). Din analiza rezultatelor obținute se poate concluziona că valorile măsurate pentru concentrația THP în sol nu respectă o distribuție normală.

Tabel 14. Sumarul analizei statistice descriptive pentru valorile măsurate pentru concentrația THP în sol pentru adâncimea 0-30 cm

	Valoare	Eroare standard
Media	49803,04	788,856
Mediana	29414,59	
Dispersia	211579987,81	
Abaterea standard	45997,82	
Minimum	10568,84	

Tabel 15. Sumarul testului Kolmogorov-Smirnov aplicat pentru verificarea normalității distribuției valorilor pentru concentrația THP în sol pentru adâncimea 0-30 cm

Valoare calculată	Coefficientul de semnificație
0,234	0,000

Maximum		193140,00	
Amplitudinea		182571,16	
Coeficientul asimetrie	de	1,691	0,403
Coeficientul aplatizare	de	2,159	0,787

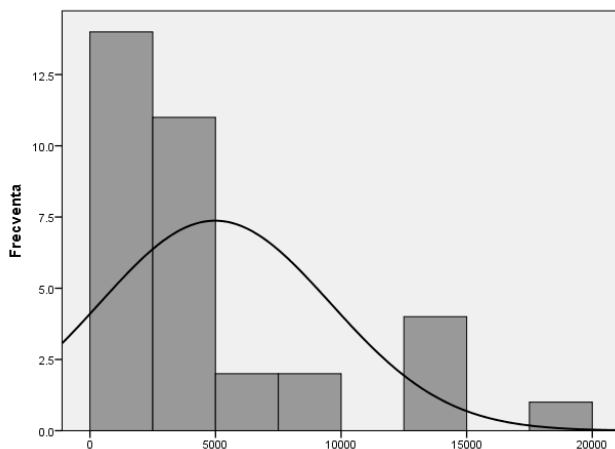


Fig.19 Histograma frecvenței de distribuție a valorilor măsurate pentru concentrația THP în sol pentru adâncimea 0-30 cm

Comparativ cu proba martor prelevată de pe Dealul Osoiu, se poate observa că toate probele prelevate înregistrează valori mai mari decât aceasta (Tabel 16). În schimb proba martor prelevată din grădina personală (SG) a înregistrat valori aflate sub limita detecției aparatului.

Conform O.M 756/1997, proba martor a înregistrat depășiri ale pragului de intervenție (PI = 500 mg/kg) pentru ambele adâncimi, pentru prima adâncime depășirea fiind de 4,5 ori peste PI, a doua adâncime înregistrând o depășire de 17,5 ori mai mare, lucru care ne indică faptul că este vorba despre o poluare remanentă.

Tabel 16 Valorile măsurate pentru concentrația THP în sol pe cele două adâncimi

ID locație	Coordonate locație		Concentrația THP în sol (mg/kg)			
	Latitudine	Longitudine	Adâncime 0-30 cm	Comparație cu valorile de prag	Adâncime 30-60 cm	Comparație cu valorile de prag
SG (sol grădină)	46,2843	26,3149	-	Sub limita de detecție a aparatului	-	Sub limita de detecție a aparatului
M	46,483354167	26,483361111	2266,47	Peste PI (prag de intervenție)	8790,85	Peste PI
PS1	46,483083333	26,471333333	145077,10	Peste PI	101591,90	Peste PI

ID locație	Coordonate locație		Concentrația THP în sol (mg/kg)			
	Latitudine	Longitudine	Adâncime 0-30 cm	Comparație cu valorile de prag	Adâncime 30-60 cm	Comparație cu valorile de prag
PS2	46,483083333	26,471361111	128720,70	Peste PI	94469,52	Peste PI
PS3	46,483194444	26,471416667	134662,40	Peste PI	96278,92	Peste PI
PS4	46,483333333	26,470972222	136399,30	Peste PI	142632,00	Peste PI
P1	46,482666667	26,471694444	61067,58	Peste PI	71809,61	Peste PI
P2	46,482611111	26,471666667	33430,66	Peste PI	48613,92	Peste PI
P3	46,482361111	26,471694444	193144,10	Peste PI	171087,10	Peste PI
P4	46,482222222	26,471666667	88604,71	Peste PI	93507,29	Peste PI
P5	46,481805556	26,471666667	77059,84	Peste PI	91138,63	Peste PI
P6	46,482555556	26,471861111	49959,35	Peste PI	72341,74	Peste PI
P7	46,482333333	26,471888889	48572,50	Peste PI	50548,99	Peste PI
P8	46,481944444	26,471666667	56052,11	Peste PI	48456,08	Peste PI
P9	46,481527778	26,472305556	46650,75	Peste PI	64375,04	Peste PI
P10	46,481527778	26,472305556	45085,71	Peste PI		
P11	46,481694444	26,472444444	22370,83	Peste PI		
P12	46,481777778	26,472444444	27801,45	Peste PI		
P13	46,481888889	26,472611111	18926,07	Peste PI		
P14	46,482083333	26,473027778	22609,40	Peste PI		
P15	46,482500000	26,473416667	16826,88	Peste PI		
P16	46,482416667	26,474000000	19009,13	Peste PI		
P17	46,482194444	26,474333333	21382,02	Peste PI		
P18	46,482222222	26,474694444	26987,17	Peste PI		
P19	46,482000000	26,474833333	10568,84	Peste PI		
P20	46,481361111	26,474833333	11638,50	Peste PI		
P21	46,481000000	26,474916667	10573,26	Peste PI		
P22	46,480888889	26,474844444	24137,71	Peste PI		
P23	46,480916667	26,474583333	19713,50	Peste PI		
P24	46,481111111	26,473861111	20092,86	Peste PI		
P25	46,480777778	26,472250000	42830,78	Peste PI		
P26	46,480916667	26,470944444	44475,74	Peste PI		
P27	46,480722222	26,470527778	25093,15	Peste PI		
P28	46,480777778	26,470361111	14821,84	Peste PI		
P29	46,480583333	26,470166667	17933,81	Peste PI		
P30	46,483222222	26,471333333	31027,73	Peste PI		

În zona sondei de extracție valorile determinate depășesc de aproximativ 64 de ori valorile măsurate în locația martor (Fig.20). Un maxim pe ambele adâncimi s-a înregistrat în zona identificată influențând și locațiile învecinate.

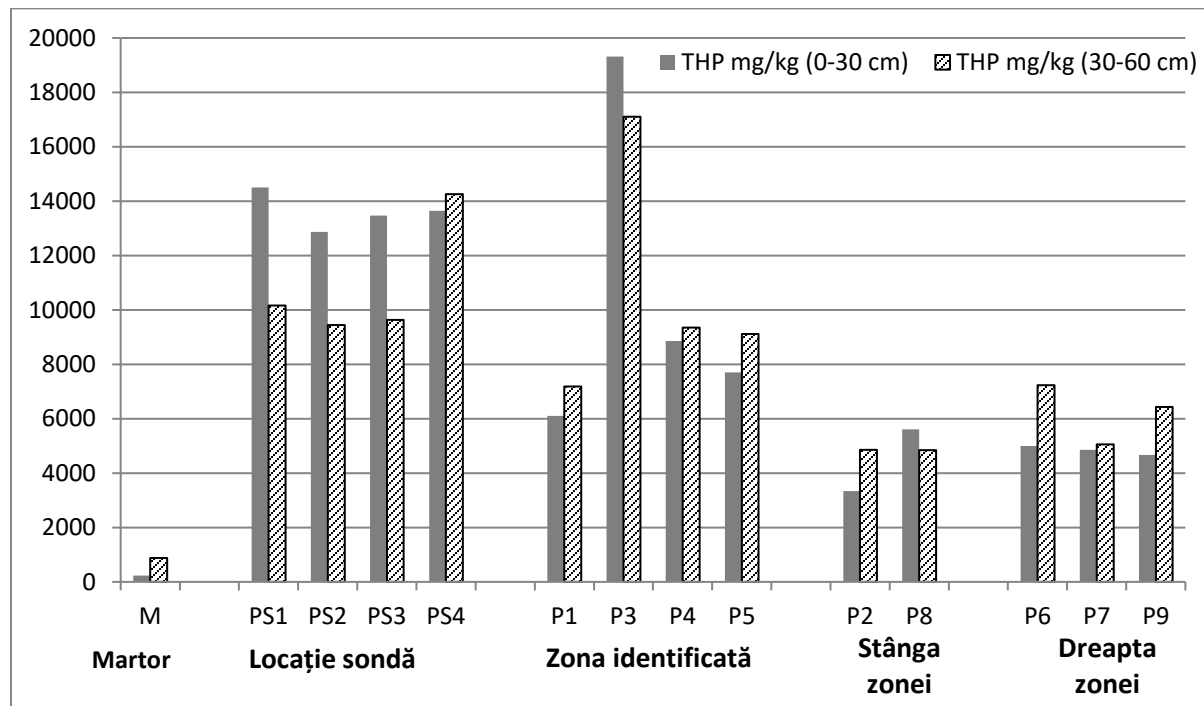


Fig.20 Valorile înregistrate pentru concentrațiile THP din sol pe cele două adâncimi (0-30 cm și 30-60 cm)

Din analiza hărții de distribuție a concentrațiilor THP pentru adâncimea 0-30 cm se poate observa o acumulare de concentrații ridicate în zona identificată și deplasarea contaminantului către baza pantei (**Eroare! Fără sursă de referință.**).

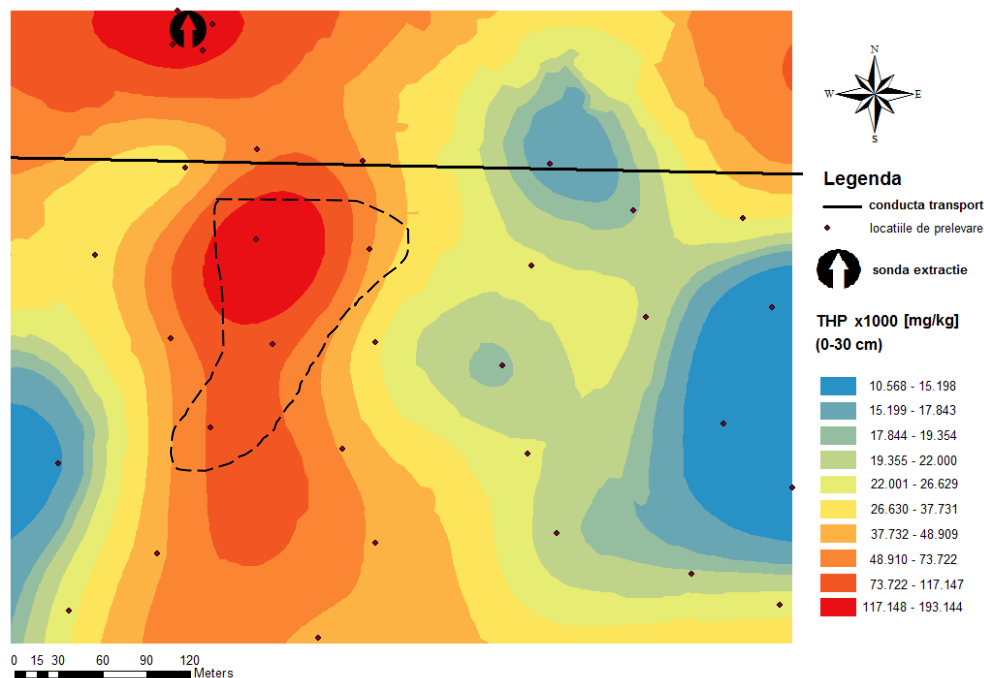


Fig.21 Distribuția spațială a concentrațiilor de THP înregistrate în sol pe adâncimea 0-30 cm. Cu linie punctată este marcată zona identificată

[...]

5.5. Concluzii

Ca și factori de selecție a zonei de studiu s-a luat în considerare:

- istoricul activităților extractive în zona dealului Osoiu,
- activitatea curentă extractivă prin identificarea unei sonde active și a unei conducte de transport,
- observarea unei arii afectate de scurgeri petroliere – pete de petrol la suprafața solului, lipsa vegetației, sol cu o textură diferită (nisipos)
- utilizarea zonei de către localnici ca și arie de pășunat pentru vite.

Pentru verificarea ipotezei că zona selectată este o zonă afectată au fost realizate măsurători ai parametrilor fizico-chimici atât pentru probe de sol, cât și pentru probe vegetale din flora spontană. Locațiile de prelevare au acoperit zona aflată sub influența directă a sondei de extracție, aria observată ca și afectată de scurgeri petroliere, precum și zone aflate în jurul ariei observate, dar care nu prezentau modificări vizibile.

Aceste analize au confirmat faptul că concentrațiile de THP depășesc concentrațiile probei martor de peste 10 ori în aria sub influență directă a sondei de extracție și de peste 6 ori în zona observată, locația din apropierea petelor vizibile de petrol prezentând un maxim de depășire de 18 ori. Și pentru celelate puncte de prelevare, aflate la distanță de zonele identificate, concentrațiile măsurate depășesc valorile probei martor de până la 3 ori.

Pentru metalele grele analizate s-au obținut depășiri ale valorilor de prag pentru sol în toate locațiile analizate, inclusiv în locația martor, atât pentru Cd cât și pentru Pb. O serie de plante din flora spontană prezintă și ele depășiri ale concentrațiilor acestor două metale.

Se poate concluziona astfel, că aria selectată este o zonă de risc ce necesită intervenție în vederea depoluării.

Deoarece zona este utilizată de către localnici pentru pășunatul vitelor s-a optat pentru identificarea unei metode de fitoremediere. În alegerea plantelor s-a ținut cont de adaptabilitatea acestora la condițiile de relief și climaterice ale zonei. De asemenea s-a avut în vedere și păstrarea rolului de pășune a zonei. Solul utilizat pentru experimentul de fitoremediere la scară pilotă fost prelevat din aria observată ca și afectată de scurgeri petroliere pentru care a fost măsurat maximul de concentrație THP.

6.2. Descrierea experimentului de fitoremediere la scară pilot

A fost realizat un experiment de fitoremediere la scară pilot pentru a investiga capacitatea de fitoremediere a solurilor contaminate cu petrol de pe Dealul Osoiu din Municipiul Moinești. Pentru studiile de fitoremediere, a fost prelevat sol din zona investigată în aprilie 2016.

Pentru studii, au fost achiziționate semințe de *Medicago sativa* (Lucernă) - tipul *Eugenia*; *Glycine max L* (soia) tipul – *Onix*; *Brassica napus L* (raپیٹا); și iarbă mix de gazon sau iarbă de coasă - TRAW alcătuită dintr-un mix de semințe: 5% *Festuca rubra* (păiuș roșu) - ADIO, 25% *Festuca rubra* (păiuș roșu) - MAXIMA, 10% *Lolium perenne* (raigras peren) - GRASSLANDS NUI, 20% *Lolium perenne* (raigras peren) - SOLEN, 40% *Lolium multiflower* (raigras aristat) - MOWESTER.

Semințele au fost plantate în ghivecele cu solul prelevat, în triplicat având dimensiunile:

- Dimensiune ghivece soia: 30 cm înălțime și diametrul 123 cm
- Dimensiune ghivece lucernă: 30cm înălțime și diametrul 123 cm
- Dimensiune ghivece rapiță: 60 cm înălțime și 40cm l și L

Solul prelevat pentru experiment a fost supus unor analize: pH, conductivitate și THP. Astfel, pH-ul a înregistrat o valoare de 7,58, conductivitatea 643 $\mu\text{s/cm}$ și THP-ul 194201,60 mg/kg.

Experimentul a fost realizat în triplicat, în fiecare ghiveci adăugându-se sol adus de pe dealul Osoiu. Pentru fiecare ghiveci au fost plantate câte 1000 semințe de lucernă (total 3000 semințe), 1000 semințe de rapiță (total 3000 semințe) și 60 de semințe de soia (total 180 de semințe). Ghivecele au fost lăsate afară fără a fi acoperite având aceleași condiții climatice (temperatură, precipitații) ca în zona investigată de unde a fost prelevat solul.

[...]

Deși plantele au fost udate în mod constant (o dată la 2 zile), după un interval de 30 de zile de la plantare, a germinat o singură boabă de soia, iar celelalte plante au început să se ofilească.

[...]

Deoarece, plantele nu au prezentat rezistență în solul poluat, experimentul a fost refăcut în perioada iunie 2016 cu un substrat îmbunătățit. Astfel, la solul prelevat din aceeași zonă a dealului Osoiu a fost adăugat sol de turbă universal în raport de 3:1 (sol:substrat). Caracteristicile acestuia (extras din prezentarea pachetului): material de compost - mușchi de turbă; componenta principală - turbă Sphagnum H3-H7; aditivi - piatră de var, fertilizanti cu microelemente; substanță totală organică 92-96%; pH 5,5-6,5; conductivitate electrică: 0,8-1,4 $\mu\text{s/cm}$; metoda de manipulare recomandată - aerarea înainte de utilizare.

[...]

În acest amestec a fost presărat și nisip pentru menținerea umidității solului.

[...]

Deoarece în primul experiment, soia nu a prezentat germinație, a fost înlocuită cu iarba de coasă alcătuită dintr-un mix de semințe: 5% *Festuca rubra* (păiuș roșu) ADIO, 25% *Festuca rubra* (păiuș roșu) MAXIMA, 10% *Lolium perenne* (raigras peren) GRASSLANDS NUI, 20% *Lolium perenne* (raigras peren) SOLEN, 40% *Lolium multiflower* (raigras aristat) MOWESTER **(Eroare! Fără sursă de referință.)**.

Solul prelevat pentru al doilea experiment a fost supus din nou unor analize. Astfel, pH-ul a înregistrat o valoare de 6,61, conductivitatea 788 $\mu\text{s/cm}$ și THP-ul 181280,60 mg/kg.

[...]

6.3. Datele obținute din analiza probelor vegetale și de sol din cadrul experimentului de fitoremediere

Atât pentru iarba de coasă, cât și pentru rapiță nu s-au înregistrat concentrații de Pb în probele vegetale (Tabel 17). Pentru lucernă s-a înregistrat o ușoară creștere la maturitate, de la 0 la 0,297 mg/kg.

Toate cele trei plante analizate extrag Cd și Cu din sol, însă în mod diferit în funcție de ciclul de viață.

În cazul concentrațiilor de Cd, pentru lucernă s-a obținut un maxim de adsorbție la două luni de la plantare, scăzând spre valoarea nulă la maturitatea plantelor, în timp ce iarba de coasă a prezentat o ușoară creștere spre maturitate, înregistrând concentrațiile cele mai mici dintre cele trei plante analizate. Rapița a înregistrat cele mai mari concentrații de Cd cu o ușoară creștere la maturitate.

Concentrațiile cele mai mari de Cu au fost înregistrate în probele de iarbă de coasă cu o variație nesemnificativă între cele două stadii de dezvoltare. Lucerna a prezentat o creștere a concentrației spre maturitate, în timp ce rapița a înregistrat o descreștere.

Tabel 17 Sinteza rezultatelor obținute din analiza probelor de sol și plante din cadrul experimentului

pH	conductivitate	THP (mg/kg)	Cd	Cu	Pb
<i>solul poluat înainte de îmbunătățirea cu substrat de turbă</i>					
7,58	643	194201,60	2,179	34,095	35,070
<i>solul poluat îmbunătățit cu substrat de turbă (10.06.2016)</i>					
6,61	788	181280,60	2,166	35,145	35,090
<i>Planta utilizată: lucerna</i>					
<i>sol (rizosferă) – prelevare la 2 luni de la plantare (5.08.2016)</i>					
7,63	325		1,775	27,739	28,477
<i>sol (rizosferă) – prelevare la 4 luni de la plantare (24.10.2016)</i>					
			1,290	20,595	24,890
<i>sol (rizosferă) – prelevare la 9 luni de la plantare (15.03.2017)</i>					
		44254,59	1,750	29,305	34,745
<i>sol (bulk) – prelevare la 9 luni de la plantare (15.03.2017)</i>					
		85731,88	1,860	25,780	35,070
<i>sol (bulk) – a IV-a prelevare, la un an și 2 luni (20.10. 2017 la demontarea ghivecelor) - doar analiza de THP</i>					
		62863,85			
<i>probă vegetală – prelevare la 2 luni de la plantare (5.08.2016)</i>					
			1,250	2,530	0,000
<i>probă vegetală – prelevare la 4 luni de la plantare (24.10.2016)</i>					
			0,092	6,124	0,297
<i>Planta utilizată: iarba de coasă</i>					
<i>sol (rizosferă) – prelevare la 2 luni de la plantare (5.08.2016)</i>					
7,25	417		1,970	25,255	34,530

pH	conductivitate	THP (mg/kg)	Cd	Cu	Pb
<i>solul poluat înainte de îmbunătățirea cu substrat de turbă</i>					
7,58	643	194201,60	2,179	34,095	35,070
<i>solul poluat îmbunătățit cu substrat de turbă (10.06.2016)</i>					
6,61	788	181280,60	2,166	35,145	35,090
<i>sol (rizosferă) – prelevare la 4 luni de la plantare (24.10.2016)</i>					
			1,255	22,705	34,895
<i>sol (rizosferă) – prelevare la 9 luni de la plantare (15.03.2017)</i>					
		108002,50	1,357	22,239	30,024
<i>sol (bulk) – prelevare la 9 luni de la plantare (15.03.2017)</i>					
		121800,00	1,600	25,270	32,970
<i>sol (bulk) – a IV-a prelevare la un an și 2 luni (20.10. 2017 la demontarea ghivecelor) - analiza de THP</i>					
		112764,20			
<i>probă vegetală – prelevare la 2 luni de la plantare (5.08.2016)</i>					
			0,000	10,420	0,000
<i>probă vegetală – prelevare la 4 luni de la plantare (24.10.2016)</i>					
			0,210	10,005	0,000
<i>Planta utilizată: rapița</i>					
<i>sol (rizosferă) – prelevare la 2 luni de la plantare (5.08.2016)</i>					
8,35	641		2,081	26,632	17,794
<i>sol (rizosferă) – prelevare la 4 luni de la plantare (24.10.2016) - adâncimea 0-30 cm</i>					
			1,355	22,355	11,080
<i>sol (rizosferă) – prelevare la 4 luni de la plantare (24.10.2016) - adâncimea 30-60 cm</i>					
			1,700	20,410	10,774
<i>sol (rizosferă) – prelevare la 9 luni de la plantare (15.03.2017) - adâncimea 0-30 cm</i>					
		68929,03	1,887	27,249	26,955
<i>sol (rizosferă) – prelevare la 9 luni de la plantare (15.03.2017) - adâncimea 30-60 cm</i>					
		79005,98	2,040	25,390	27,795
<i>sol (bulk) – prelevare la 9 luni de la plantare (15.03.2017) - adâncimea 0-30 cm</i>					
		83653,54	1,960	25,655	27,110
<i>sol (bulk) – prelevare la 9 luni de la plantare (15.03.2017) - adâncimea 30-60 cm</i>					
		111362,20	2,005	27,487	24,375
<i>sol (bulk) – a IV-a prelevare la un an și 2 luni (20.10. 2017 la demontarea ghivecelor) - analiza de THP</i>					
		103889,10	1,860	25,780	35,070
<i>probă vegetală – prelevare la 2 luni de la plantare (5.08.2016)</i>					
			0,625	6,825	0,000
<i>probă vegetală – prelevare la 4 luni de la plantare (24.10.2016)</i>					
			0,888	3,582	0,000

Din compararea concentrațiilor THP inițiale și a celor măsurate la finalul experimentului (octombrie 2017) se poate observa că în solul plantat cu lucernă s-a înregistrat cea mai mare scădere a concentrației THP de 65%, urmată de rapiță (43%) și iarba de coasă (38%) (Fig. 22).

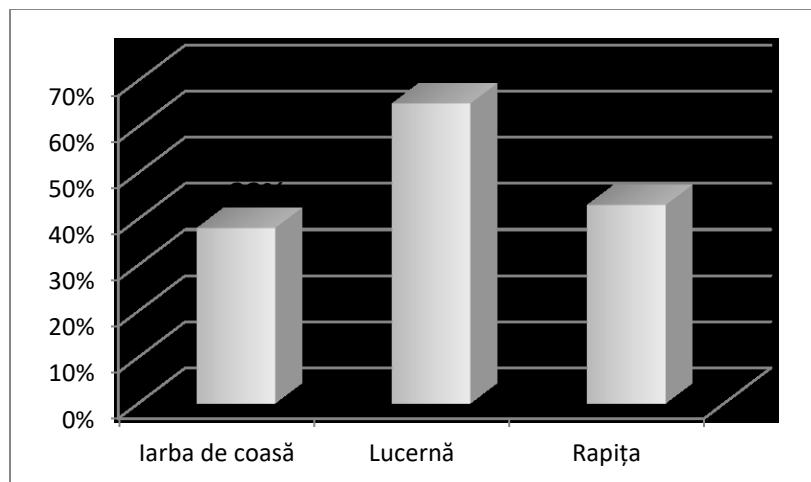


Fig. 22 Reprezentarea procentuală a concentrației THP extrasă în timpul experimentului de fitoremediere [...]

6.5. Concluzii

Toate cele trei plante prezintă un grad ridicat de fitoremediere, cel mai mare a fost obținut pentru lucernă. Însă lucerna are și cel mai ridicat procent de adsorbție a Cd, deci poate ridica probleme dacă este utilizată zona în continuare pentru pășunat. Dacă se dorește păstrarea folosinței zonei, o soluție ar fi iarba de coasă, chiar dacă timpul total necesar fitoremedierii ar fi mai mare.

Norma de semințe la iarba de coasă este de 40 kg/hectar înregistrând un cost de 680 lei (International). În afară de achiziționarea semințelor se mai adugă costurile legate de pregătirea terenului și lucrările de însămânțare. La un calcul final, pentru înființarea unei culturi de iarbă de coasă pe un hectar costurile sunt de aproximativ 1.200 lei.

Dacă se acceptă schimbarea destinației zonei, lucerna se poate folosi pentru peleți/brichete fiind astfel valorificată în scop energetic (Gumovschi 2014). Astfel lucerna poate să acopere necesarul de biomasă regenerabilă și în același timp implică folosirea eficientă a terenului, a resurselor, contribuind la conservarea mediului. Având în vedere posibila scădere/epuizare a resurselor de hidrocarburi pe viitor, devin necesare investițiile în resurse regenerabile de tipul culturilor energetice. Lucerna se încadrează în categoria culturilor furajere (Gumovschi 2014), iar utilizarea paielor ca sursă bioenergetică prezintă avantajul că au o valoare energetică destul de înaltă și sunt neutre la emisiile gazelor cu efect de seră (Roșca and

Gumovschi 2012). Lucerna are o putere calorifică de 15,38 MJ/kg (Grigore, Alexandru et al. 2013). De asemenea, plantele pot fi utilizate drept compost (Kamath, Rentz et al. 2004)

Numărul de semințe germinabile de lucernă pe metrul pătrat ajunge la 1000 de boabe iar în cazul amestecului cu golomăț aproximativ 800 de boabe germinabile. Astfel pentru un hectar de teren este nevoie de 20-22 kg semințe de lucernă în cultură pură și 17-18 kilograme semințe la hectar dacă se dorește amestecul cu golomăț (acesta fiind în proporție de 6-7 kg pe hectar) (Agrointeligenta 2016). Sunt fermieri care măresc cantitatea de semințe de lucernă până la aproximativ 26 de kg pe hectar pentru o răsărire uniformă a acesteia. Un rol important îl are pregătirea terenului și calitatea semințelor folosite. Pentru o cultură pură, acestea pot fi semănate pe rânduri la aproximativ 12,5 cm distanță și la o adâncime de 1,5 – 2 cm (uneori până la 2,5 cm).

Lucerna se poate semăna primăvara, la sfârșitul verii sau la începutul toamnei.

Pentru semănatul lucernei se ară terenul la o adâncime de 20-25 cm după care se nivelează. Patul germinativ se va pregăti cu o zi înainte de semănat cu ajutorul combinatorului. Prețul kilogramului semințelor de lucernă care sunt certificate variază între 18 - 28 de lei (Agrointeligenta 2016). Costul pentru achiziționarea seminței certificate de lucernă pentru un hectar de teren variază între 600-800 lei.

În afară de costurile pentru achiziționarea semințelor se adaugă costurile pentru aratul terenul și pentru semănat (Gimbășanu 2015).

De asemenea, rapița poate fi cultivată special ca plantă energetică deoarece are un potențial energetic foarte sporit. S-a constatat că încălzirea cu plante energetice este foarte rentabilă fiind de 10 ori mai ieftină decât cea cu motorină și cu 30% decât cea cu gaz (Gumovschi 2014). Rapița este o plantă oleaginoasă care face parte din culturile tehnice care sunt folosite la producerea de uleiuri/biodiesel (Gumovschi 2014). Dintr-un hectar de rapiță se obține o tonă de ulei care poate fi echivalentă aproximativ cu o tonă de motorină și masă uscată de 3 tone înregistrând o putere calorifică de 47 mln.Mgj (Hăbășescu 2009, Hăbășescu, Cerempei et al. 2009, Gumovschi 2014). Uleiul de rapiță, ca atare, sau în urma transformărilor suferite prin hidrogenare, oxidare etc., are multe întrebuințări în industria textilă, industria pielăriei, a vopselelor și lacurilor, în industria poligrafică, a săpunurilor, la ungere etc (Vătămanu 2013). Pentru activitatea de semănat se recomandă semănătorile performante, care asigură o densitate uniformă și care permit controlul asupra cantității de semințe distribuite pe hectar. Din păcate,

semănătorile clasice nu dispun de aceste funcționalități, astfel că utilizarea lor determină folosirea unei cantități mai mari de semințe, care măresc costurile suportate de fermieri. În cazul în care fermierul alege să folosească hibrizi, cantitatea de semințe necesară pentru un hectar ajunge la 2-4 kg. În cazul semințelor așa-numite tradiționale (soiuri), cantitatea necesară este de circa 5-6 kg/hectar (Agricole.ro 2018). Tehnologia de aplicare a culturii de rapiță necesită o investiție de 3800 lei/ha, iar rentabilitatea este foarte bună obținându-se un profit de 6000 de lei (Gimbășanu 2016).

7. Concluzii finale

Din analiza stadiului actual al cercetărilor rezultă că gramineele și leguminoasele au înregistrat cel mai bun randament în fitoremedierea solurilor poluate cu produse petroliere deoarece sistemele lor de rădăcini furnizează o zonă extinsă a rizosferei. Leguminoasele prezintă un avantaj în procesul de fitoremediere datorită capacității lor de a fixa azotul deoarece nu intră în competiție cu microorganismele sau cu alte plante pentru rezervele limitate de azot existente în solurile contaminate. La rândul lor, gramineele au rădăcini ramificate, fibroase propice pentru colonizarea microorganismelor din sol și asigură o bună interacțiune între comunitatea microbiană din rizosferă și contaminant.

Au fost identificate zonele poluate cu petrol de pe Dealul Osoiu din municipiul Moinești și s-au efectuat studii aprofundate de monitorizare și de analiză a gradului în care este poluat solul cu produse petroliere, metale grele și elemente radioactive pentru această zonă. În urma acestor studii și analize de laborator s-a constatat poluarea mediului cu hidrocarburi datorată activității antropice din procesul de extracție a petrolului. Au fost înregistrate concentrații ridicate de metale grele, dar și valori ridicate ale radioactivității gamma, comparativ cu proba martor, pentru majoritatea locațiilor înregistrându-se depășiri ale valorii martor pentru ambele adâncimi.

Studiile experimentale cu lucernă, iarba de coasă și rapiță au arătat că în timp duc la decontaminarea solului cu petrol, cel mai mare randament fiind înregistrat de lucernă.

Principalul dezavantaj al lucernei îl reprezintă procesul de adsorbție a cadmiului dacă aceasta este folosită drept furaj pentru animale. O alternativă a plantelor de lucernă este valorificarea acestora la peleți/brichete fiind astfel valorificată în scop energetic.

Dacă se dorește păstrarea folosinței zonei, o soluție ar fi iarba de coasă, chiar dacă timpul total necesar fitoremedierii crește. Speciile cuprinse în mixul ierbii de coasă sunt specii indigene pentru zona de pășune care se dorește a fi depoluată prezentând astfel un avantaj în procesul de aclimatizare.

După aproximativ 578 de ani de când a fost menționat începutul exploatărilor petroliere în zona Moinești, concentrațiile de metale grele și THP din solurile investigate sunt mai mari decât limitele de prag stabilite. Aceste analize au arătat persistența puternică și îndelungată a poluanților în sol care ne demonstrează existența unei poluări remanente.

Contribuții originale

✓ Metodologia pentru determinarea Total Hidrocarburilor din Petrol (THP) din sol s-a realizat printr-o metodă rapidă și non-invasivă care se pretează pentru determinarea concentrațiilor ridicate ale poluanților din sol, cu ajutorul spectroscopiei de absorbție în infraroșu (FTIR).

În prezent există o tendință la nivel mondial în direcția dezvoltării unor metodologii mai eficiente din punct de vedere al timpului și costurilor pentru analiza solului, deoarece există o mare cerere de date de bună calitate care să fie convenabile, să implice costuri mai mici și care să ajute în monitorizarea mediului.

Spre deosebire de metodele convenționale de analiză a solului, spectroscopia de absorbție în infraroșu este o tehnică mai rapidă deoarece nu necesită pre-procesarea eșantioanelor, nu folosește extracte chimice (dăunătoare mediului) și este mult mai eficientă atunci când este necesar un număr mare de analize și probe de sol.

✓ Au fost efectuate studii aprofundate de analiză și monitorizare a solului din zona Moinești, dealul Osoiu, cu privire la concentrația de metale grele, THP și elemente radioactive. Deoarece nu există studii de monitorizare a calității mediului pentru această zonă și ținând cont de faptul că zona este utilizată de către localnici pentru pășunatul animalelor, sunt necesare astfel de studii. Poluanții precum metalele grele pot ajunge prin intermediul lanțului trofic în organismul uman provocând perturbări în funcționarea acestuia. În vederea fitoremedierii solurilor afectate cu hidrocarburi petroliere au fost utilizate plante care fac parte din culturile

tehnice și care pot fi valorificate ulterior pentru obținerea de biodisel (rapiță) sau pentru generarea de energie termică ori compost (rapiță, lucernă, păiuș).

De asemenea a fost realizat un studiu în care s-a optat pentru plantarea semințelor de soia dar aceasta nu a prezentat germinație în solul contaminat cu hidrocarburi petroliere. Din acest studiu rezultă că semințele de soia nu au putut germina deoarece nu au tolerat gradul ridicat de contaminare a solului cu produse petroliere.

✓ A fost realizată analiza metalelor grele pentru plantele din flora spontană (avem evidența plantelor care pot fi folosite în studiile viitoare pentru extragerea metalelor grele din sol, plante care poartă denumirea de hiperacumulatori). În prezent aceste plante sunt consumate de animale și datorită circulației prin lanțurile trofice, metalele grele pot ajunge în organismul uman perturbând funcționarea optimă a acestuia.

Posibilități de dezvoltare ulterioare

Pe viitor se poate implementa un sistem de monitorizare și avertizare a depășirii nivelului de radiații aprobat pentru iradierea populației. De asemenea este necesară monitorizarea nivelului de radiații la nivelul instalațiilor petroliere. Se poate realiza o hartă a zonelor cu exploatări de petrol desființate și dezvoltarea unor metode de remediere

În vederea procesului de fitoremediere, se pot analiza și alte plante din flora spontană care și Plantele din flora spontană care și-au dovedit eficiența în procesul de extragere a metalelor grele din sol pot fi utilizate în studii viitoare.

Deoarece sunt studii care au dovedit aclimatizarea plantei de floarea - soarelui pe solurile contaminate cu petrol, pot fi efectuate studii de fitoremediere în care să fie inserate și astfel de plante energetice.

Pot fi efectuate analize privind numărul microorganismelor din zona de rizosferă a plantelor de păiuș, lucernă, și rapiță, responsabile cu degradarea hidrocarburilor și activitatea dehidrogenazică a solului.

Se pot realiza corelații între conținutul de THP și activitatea dehidrogenazică a solului pentru speciile de plante analizate; se poate studia în ce măsură activitatea dehidrogenazică a solului poate reflecta efectul de rizodegradare a plantelor studiate în solul contaminat cu THP.

De asemenea în cadrul studiilor pot fi adăugați fertilizanți pe baza de NKP (azot, fosfor, potasiu) pentru creșterea eficienței procesului de fitoremediere.

Pot fi efectuate teste de toxicitate cu râme și teste de ecotoxicitate cu plante.

Valorificarea rezultatelor obținute (articole, conferințe)

Articole ISI

1. *Analysis of outdoor 222 RN and 220 RN concentration measured at Bacau, Romania: a deterministic study* (2016), Marius Stamate, Ana Maria Macsim, Mioara Sandulache, **Laura Rusai**, Iuliana Caraman, *Environmental Engineering and Management Journal*, Vol.15, No. 3, 599-603.
2. Estimation of historic pollution sources from an oil extraction affected site, **Laura RUSAI (FERENT)**, Maria-Ema FACIU, George GAMAN, Ioana ȘTEFĂNESCU, Iuliana – Mihaela LAZAR, revista Buletin Științific, în evaluare.
3. Rapid identification of crude oil contaminated soil using mid-infrared spectra, **Laura Rusai (Ferent)**, Alin Iosub, Elena Goldan, Oana Acatrinei, Petronela Bran, Roxana-Marina Ghiorgheaș (Nechifor), Maria-Ema Faciu, Iuliana Lazar, revista Spectroscopy Letters, în evaluare.
4. Similarity of ecological status of water bodies based on abiotic typology, Roxana Nechifor, Violeta Nastuneac, Marius Nadejde, **Laura Rusai**, Ema Faciu, Iuliana Lazar. Revista Ecological Indicators, în evaluare.

Prezentări în cadrul unor conferințe internaționale

1. *Surface modelling distribution of gamma and beta radioactivity for an old ash site deposit near Bacau, Romania*, Florin Popa, Ana –Maria Maxim, Maria-Ema Faciu, **Laura Rusăi**, Ioana Ștefănescu, Marius Stamate, *The International Conference on Environmental Engineering and Management ICEEM09 2015*.
2. *Physical and chemical properties of soils contaminated with oil products. A case study from Moinești city, Romania*, **Laura Rusăi**, Florin Popa, Maria-Ema Faciu, Ioana Ștefănescu, Marius Stamate, *Optimization in the Machines Building Field OPROTEH 2015*.

3. *Baseline and alternative environmental risk assessment of polluted site due to oil extraction and transport process*, **Laura Rusai**, Maria-Ema Faciu, Iuliana Lazar, *The International Conference on Environmental Engineering and Management ICEEM09 2017, Bologna, Italy*.
4. *Spatial variation of phisycyco-chemical parameters of soils from a historic contaminated site with oil products*, **Laura RUSAI**, Maria-Ema FACIU, George GAMAN, Ioana STEFANESCU, *International Conference. Environmental Legislation, Safety Engineering and Disaster Management ELSEDDIMA 2016*.
5. *Identification of potentially contaminated sites in Moinești city with petroleum products*, **Rusăi Laura**, Cartacuzencu Stelian, Gaman George, *Second International Conference on NATURAL AND ANTHROPIC RISKS, ICNAR 2014*.

Bibliografie selectivă

- Adam, G. and H. J. Duncan (1999). "Effect of diesel fuel on growth of selected plant species." Environmental geochemistry and health **21**(4): 353-357.
- Agencia pentru Protecția Mediului Bacău (2015). Rapoarte anuale. Bucuresti, Agentia Nationala pentru Protectia Mediului.
- Agrointeligenta. (2016). "Sfaturi pentru semănatul lucernei." from <http://agrointel.ro/63471/cum-se-seamana-lucerna/>.
- Alkorta, I. and C. Garbisu (2001). "Phytoremediation of organic contaminants in soils." Bioresource Technology **79**: 273-276.
- Alkorta, I. and C. Garbisu (2001). "Phytoremediation of organic contaminants in soils." Bioresour Technol **79**(3): 273-276.
- Anderson, A. T., L. E. Kruger and R. J. Coats (1994). "Enhanced degradation of a mixture of three herbicides in the rhizosphere of an herbicide-tolerant plant." Chemosphere **28**: 1551-1557.
- Anderson, T. A., E. A. Guthrie and B. T. Walton (1993). "Bioremediation in the rhizosphere: Plant roots and associated microbes clean contaminated soil." Environmental Science & Technology **27**(13): 2630-2636.
- Anghel, V. (2002). Moinești - 565 de ani de la prima atestare documentară: compendiu de geografie și istorie locală. Bacău, Editura Grigore Tabacaru.
- April, W. and R. C. Sims (1990). "Evaluation of the use of prairie grasses for stimulating polycyclic aromatic hydrocarbon treatment in soil." Chemosphere **20**: 253-265.
- Aprill, W. and R. C. Sims (1990). "Evaluation of the use of prairie grasses for stimulating polycyclic aromatic hydrocarbon treatment in soil." Chemosphere **20**(1): 253-265.
- Asia, I. O., S. I. Jegede, D. A. Jegede, O. K. Ize-Iyamu and E. B. Akpasubi (2007). "The effects of petroleum exploration and production operations on the heavy metals contents of soil and groundwater in the Niger Delta." International Journal of Physical Sciences **2**(10): 271-275.
- ASRO (1999). ISO 950/1999 Prelevarea de probe vegetale, Standards Association from Romania.
- ASRO (2002). STAS 7184/1-75 Prelevarea probelor de sol pentru studiile de sol pedologice și agrochimice, Standards Association from Romania.
- ASRO (2013). ISO 1839/1980, actualizat în 2013 - Prelevarea de probe vegetale, Standards Association from Romania.
- Atlas, R. M. (1998). Microbial Ecology: Fundamentals And Applications, 4/E, Pearson Education.
- Axinte, S., I. Balasanian, C. Teodosiu and I. Cojocariu (2003). Ecologie și protecția mediului. Iași.
- Băbuț, C. S., V. Micle, A. F. Potra and A. Coste (Bînbă) (2013). "Analysis of Heavy Metals from a Polluted Site in Order to Rehabilitate It. A Case Study on the Zlatna Area." ProEnvironment **6**: 432-437.

- Benbrahim-Tallaa, L., J. Liu, M. M. Webber and M. P. Waalkes (2007). "Estrogen signaling and disruption of androgen metabolism in acquired androgen-independence during cadmium carcinogenesis in human prostate epithelial cells." *The Prostate* **67**(2): 135-145.
- Berar, I. M., V. Micle, V. Oros, C. S. Cociorhan and A. M. Urs (Nedelcu) (2010). "Studii și cercetări privind evaluarea calității solurilor din zona S.C. Romplumb S.A. Baia Mare în vederea remedierii terenurilor poluate." *ProEnvironment* **3**: 472-476.
- Băbuț, C. S., V. Micle, A. F. Potra and A. Coste (Bîna) (2013). "Analysis of Heavy Metals from a Polluted Site in Order to Rehabilitate It. A Case Study on the Zlatna Area." *ProEnvironment* **6**: 432-437.
- Gimbășanu, G. (2015). "Tehnologia de cultivare a lucernei, planta furajeră care asigură un profit de 1000 euro/ha." Retrieved 21.02., 2018, from <http://agrintel.ro/34780/tehnologia-de-cultivare-a-lucernei-planta-furajera-profit-de-1-000-euro-balot-pret/>.
- Gimbășanu, G. (2016). "Preț rapiță 2016: Ce profit la hectar așteaptă fermierii care au mizat pe această cultură oleaginoasă." from <http://agrintel.ro/57484/preț-rapita-2016-ce-profit-pot-obține-fermierii-care-au-mizat-pe-aceasta-cultura-oleaginoasa/>.
- Grigore, M., M. Alexandru, G. Andrei and P. Andrei (2013) "Considerații cu privire la estimarea potențialului de biomasă pentru scopuri energetice rezultată din reziduuri agrosilvice."
- Guvernul României (1997). Ordin nr. 756/3.11.1997 pentru aprobarea Reglementării privind evaluarea poluării mediului, publicat în Monitorul Oficial nr. 303 bis/6 noi. Ministerul Apelor Padurilor și Mediului.
- Guvernul României (2001). ORDIN nr. 640 din 19 septembrie 2001 privind condițiile de securitate și calitate pentru legume și fructe proaspete destinate consumului uman, publicat în Monitorul Oficial nr. 173 din 13 martie 2002. A. ș. P. Ministerul Agriculturii.
- Hăbășescu, I. (2009). "Agricultura poate asigura securitatea energetică." *Buletin informativ-analitic martie*: 3-4.
- Hăbășescu, I., V. Cerempei and V. Deleu (2009) "Energia din biomasă: Tehnologii și mijloace tehnice." 365.
- Hall, J., K. Soole and R. Benthall (2011). "Hydrocarbon Phytoremediation in the Family Fabacea—A Review." *International Journal of Phytoremediation* **13**(4): 317-332.
- Harvey, P. J., B. F. Campanella, P. M. L. Castro, H. Harms, E. Lichtfouse, A. R. Schaffner, S. Smrcek and D. Werck-Reichhart (2002). "Phytoremediation of polyaromatic hydrocarbons, anilines and phenols." *Environmental Science and Pollution Research* **9**(1): 29-47.
- Hutchinson, S. L., A. P. Schwab and M. K. Banks (2003). *Biodegradation of petroleum hydrocarbons in the rhizosphere*.
- Iliș, N., A. Drăghici, D. Drăguțoiu, S. Gherlagiu and A. Cornescu (2009). "Poluarea produsă de industria petrolului și protecția factorilor de mediu." *Analele Universității "Constantin Brâncuși" din Târgu Jiu, Seria Inginerie* **3**: 147-158.
- ISO (1994). ISO 11464/1994 Soil Quality – Pretreatment of samples for physico-chemical analysis. Geneva, Switzerland, International Organization for Standardization.
- ISO (1998). ISO 11047 Soil Quality – Determination of cadmium, chromium, cobalt, copper, lead, manganese nickel and zinc. Flame and electrothermal atomic absorption spectrometric methods. Geneva, Switzerland, International Organization for Standardization.
- ISO (2005). ISO 10390/2005, Soil Quality – Determination of pH. Geneva, Switzerland, International Organization for Standardization.
- Kamath, R., J. A. Rentz, J. L. Schnoor and P. J. J. Alvarez (2004). "Phytoremediation of hydrocarbon-contaminated soils: principles and applications." *Studies in Surface Science and Catalysis* **151**(78): 447-478.
- Lü, J. G., R. J. Xu, Q. H. Zhang, J. Y. Liu, C. Y. Liao and F. S. Wei (2009). "Primary investigation of the pollution status of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in water and soil of Xuanwei and Fuyuan, Yunnan Province, China." *Chinese Science Bulletin* **54**(19): 3528.
- Michael, A. M. and T. P. Ojha (2006). *Principles of agricultural engineering*. New Delhi, Jain Brothers.
- Miller, R. W. (1996). *Estrogen and Breast Cancer (Medical Intelligence Unit)*. London, Chapman and Hall.
- soils." *Polar Record* **35**(192): 33-40.
- Mustafa, D. A., H. Juahir, K. Yunus, A. M. Amran, N. C. Hasnam Che , F. Azaman, Z. I. Abidin, H. S. Azmee and H. N. Sulaiman (2015). "Oil spill related heavy metal: a review." *Malaysian Journal of Analytical Sciences* **19**(6): 1348 - 1360.
- Robertson, S. J., W. B. McGill, H. B. Massicotte and P. M. Rutherford (2007). "Petroleum hydrocarbon contamination in boreal forest soils: A mycorrhizal ecosystems perspective." *Biological reviews* **82**: 213-240.
- Roșca, M. and A. Gumovschi (2012). "Biomasa ca sursă de energie regenerabilă." *Noosfera. Revista științifică, de educație, spiritualitate și cultură ecologică*(8).