

**UNIVERSITATEA „VASILE ALECSANDRI” DIN BACĂU
FACULTATEA DE INGINERIE
PROGRAMUL DE STUDII DOCTORALE
INGINERIA MEDIULUI**

**Studiul influenței reziduurilor
chimice și a celor radioactive
provenite de la halda de fosfogips din
municipiul Bacău asupra mediului**

Rezumat teză de doctorat

**Conducător științific:
Conf. univ.dr.ing.
Iuliana Mihaela Lazăr**

**Doctorand:
Ing. Mioara Rachieru (Săndulache)**

BACĂU 2018

Justificarea temei, scopul și obiectivele tezei de doctorat

Tema de cercetare prezentă a fost aleasă pentru a investiga contaminarea solului și a unor specii vegetale crescute spontan în zona haldei de fosfogips din municipiul Bacău, haldă aparținând fostei societăți S.C. Amurco S.A. Este important acest studiu din perspectiva cunoașterii efectelor poluării chimice și a celei radioactive datorate prezenței depozitului de deșeuri, știut fiind faptul că zona se poate confrunta cu un grad de poluare remanentă.

Cercetarea unui astfel de depozit industrial este de actualitate la nivel mondial, deoarece este nevoie crescândă de îngrășăminte chimice, iar exploatarea fosfaților este în continuă dezvoltare.

Pentru acest studiu s-au ales plante medicinale ce se dezvoltă spontan pe halda de fosfogips. Alegerea lor este justificată pentru că prezintă un larg interes pentru Știința și Ingineria Mediului, dar și pentru alte domenii, cum ar fi farmacologia și medicina. Speciile vegetale luate în studiu au fost *Artemisia absinthium* L., cunoscută popular drept pelin, și *Urtica dioica* L., popular – urzica, plante care posedă multiple proprietăți curative.

Fenomenul de bioacumulare a poluanților chimici și radioactivi a fost cercetat mai puțin pentru *Artemisia absinthium* L., mai ales la noi în țară, fapt care a determinat și propunerea acestui studiu.

Lipsa de informare a populației asupra riscului crescut al contaminării chimice și radioactive a materiei vegetale duce la afectarea sănătății și la creșterea morbidității la nivelul zonei respective.

Scopul cercetării

Prezenta cercetare are drept scop investigarea efectelor contaminării chimice și radioactive remanente, generate de prezența metalelor grele și a radionuclizilor din seria radiului la nivelul solului și al materiei vegetale din zona haldei de fosfogips din Bacău. Studiul experimental s-a derulat pe o durată de trei ani: 2014, 2015 și 2016.

Obiectivele cercetării

Obiective principale:

- Evaluarea impactului asupra mediului, prin sintetizarea informațiilor necesare pentru a identifica efectele contaminanților asupra solului.
- Calcularea indicilor de bioacumulare (chimici și radioactivi) la nivelul speciilor de plante medicinale investigate ce cresc spontan pe halda de fosfogips de la Bacău.
- Calcularea indicilor de bioconcentrare (chimic și radioactiv) pentru materialul vegetal ales în studiu.

Obiective secundare:

- Realizarea stadiului actual al cercetării prin sintetizarea informațiilor existente în literatura de specialitate.
- Familiarizarea cu legislația în vigoare referitoare la domeniul contaminării produselor vegetale.
- Determinarea distribuției metalelor grele și a radioactivității γ în solul haldei de fosfogips de la Bacău.
- Determinarea concentrației de metale grele și de radioactivitate γ în specii vegetale investigate aflate în perioade diferite de dezvoltare morfologică.
- Studiarea variației indicilor de bioacumulare în funcție de părțile morfologice ale plantei (rădăcini, părți aeriene).
- Investigarea variației indicilor de bioacumulare în funcție de zona de recoltare (platoul superior al haldei, baza acesteia, zona necontaminată).
- Determinarea unor indicatori biochimici prezenți în materialul vegetal, care caracterizează contaminarea și reacția de apărare la poluanți (total fenoli, flavonoizi).

Gradul de noutate al temei de cercetare

Prezentul studiu aduce un grad de noutate prin:

- realizarea studiului de impact al contaminării cu metale grele și izotopi radioactivi a plantelor medicinale aclimatizate într-o zonă potențial contaminată chimic și radioactiv din municipiul Bacău;
- studiarea indicilor de bioacumulare în funcție de diferitele părți morfologice ale plantei medicinale din acest areal (rădăcină, părți aeriene);

- estimarea indicilor de bioacumulare în funcție de zona de recoltare a ariei contaminate (platoul superior al haldei, versanții sau baza acesteia).

Capitolul I

În acest capitol sunt prezentate noțiuni introductive despre sursele de poluare a mediului, riscul și indicatorii de mediu, impactul substanțelor contaminante asupra organismelor umane.

Capitolul II

Partea aceasta cuprinde informații despre fosfogips, ca factor contaminant luat în calcul în prezentul studiu, din lucrări de specialitate editate în țară sau din străinătate. Este prezentată halda de fosfogips din Bacău, zonă de unde s-au prelevat probe pentru experimente.



Figura 2.1. Imagini ale haldei de fosfogips din Bacău

Concluzii privind efectele asupra mediului a haldei de fosfogips din Bacău

Acest depozit de deșeuri industriale are efecte negative asupra mediului din municipiul Bacău, la nivelul atmosferei, al solului și al apelor din vecinătate.

- ⇒ Se emite praf în atmosferă împreună cu poluanți cu mobilitate ridicată.
- ⇒ Fosfogipsul în stare umedă produce impurificarea solului, în prezent, la contactul cu apa meteorică, ce transportă elemente contaminante spre pânza freatică.
- ⇒ Poluanții din apa subterană de sub halda de fosfogips se pot dispersa spre râul Bistrița, aflat la 350 m în estul depozitului.
- ⇒ Elementele chimice poluatoare sunt compușii fosforului, sulfatii, fluorul, metalele grele și radionuclizii.
- ⇒ Măsurătorile dozimetrice ale radioactivității arată de 21 de ori mai mulți radionuclizi în solul haldei față de o probă etalon.
- ⇒ Poluarea datorată radonului se încadrează în valorile fondului natural din România (conform **Direcției de Sănătate Publică Bacău**), deși concentrația este destul de ridicată pe haldă.
- ⇒ Halda aduce prejudicii de ordin estetic municipiului Bacău, prin faptul că nu se încadrează în tabloul autohton.
- ⇒ Halda de fosfogips nu poate fi încadrată în peisajul natural, fără acțiuni de reabilitare care să țină seama de protecția factorilor de mediu, cum sunt apa, aerul, solul și subsolul.

Tot în capitolul II sunt expuse cunoștințe despre bioacumulare, translocare, bioconcentrare, reflectate în multiple articole și teze studiate.

Bioacumularea se definește ca fiind gradul de preluare și reținere a unui contaminant de către un organism expus la acesta. Dacă rata preluării compusului chimic este mai mare decât rata eliminării sau degradării metabolice a acestuia se produce fenomenul de bioacumulare [Alexander, 1999].

Se exprimă prin *factorul de bioacumulare (FB)*, care reprezintă raportul dintre concentrația compusului contaminant din plantă (părți ale plantei) și concentrația lui în substrat (sol) [Rădulescu, 2013].

$$FB = C_{\text{plantă}}/C_{\text{sol}} \quad (1)$$

Bioconcentrarea se referă mai ales la organisme acvatic, dar se adoptă și pentru mediul terestru. Este procesul de absorbție din mediul acvatic a unui compus chimic și concentrarea sa în diferite țesuturi ale organismului viu, unde atinge concentrații mai ridicate [Ion, 2009].

Fenomenul se exprimă prin *factorul de bioconcentrare (BCF)*, care este raportul dintre concentrația unei substanțe într-un organism și concentrația din mediu (apă) după atingerea unei stări stabile [MSDS Europe].

Bioacumularea evidențiată în această teză este cea a metalelor grele (plumb, cupru și cadmiu) și a radioactivității γ .

Concluzii asupra stadiului actual al cercetării

Fenomenul de bioacumulare a factorilor contaminanți în material vegetal a fost intens studiat, datorită riscului asupra sănătății umane.

⇒ Sunt puse în evidență mai ales metalele grele și radionuclizii, ca elemente cu grad mare de toxicitate, în special în zonele industriale sau în cele afectate de accidente nucleare sau de testarea armelor nucleare.

⇒ Deșeurile industriale reprezintă unul din principalele motive ale poluării mediului, la nivelul solului, al apelor și al atmosferei. Acest fapt se datorează modului de depozitare sau de utilizare a acestora. Un astfel de deșeu este și fosfogipsul, material ce înglobează metale grele, radionuclizi și alți compuși cu toxicitate ridicată.

⇒ Bioacumularea metalelor grele și a radionuclizilor face subiectul multor lucrări axate pe plante de cultură, dar și perene. Unele dintre acestea sunt plante cu proprietăți curative.

⇒ Dintre plantele medicinale studiate în ceea ce privește capacitatea de absorbție a poluanților, mai des întâlnite sunt și cele ce au proprietăți de condimente, cum ar fi: busuiocul, ghimbirul, chimionul, anasonul.

⇒ De asemenea sunt multe studii realizate pe fructe de pădure.

⇒ Bioacumularea metalelor grele și a radionuclizilor nu reprezintă un proces uniform pentru părțile morfologice componente ale materiei vegetale și nicidecum pentru specii diferite din același areal de prelevare. Se determină valori diferite pentru rădăcini și pentru părțile aeriene, în acest proces intervenind atât structurile diferite ale acestora, cât și o diversitate de tipuri de poluare: a solului, atmosferică, a apelor subterane.

⇒ Modificările induse de factorii contaminanți se însușează în noțiunea de stress oxidativ, care reflectă un dezechilibru între manifestările sistemice ale speciilor reactive cu oxigen și capacitatea ansamblului biologic de a realiza detoxifierea sau de a îndrepta prejudiciile rezultate [Kala et al., 2015].

⇒ Stressul oxidativ poate produce în organismul uman afecțiuni neurodegenerative, cum sunt: boala Parkinson, Alzheimer, Huntington, scleroze, depresii [Patel și Chu, 2011].

Capitolul III

În această secțiune este evidențiat materialul vegetal ales pentru cercetare.

În prima etapă s-au prelevat probe vegetale de *Urtica dioica* L. (urzică) și *Artemisia absinthium* L. (pelin), plante medicinale mai bine reprezentate pe halda de fosfogips la începutul perioadei de vegetație, după care, în timpul maxim de vegetație s-a ales doar *Artemisia absinthium* L., din lipsa unui număr minim de exemplare caracteristice pentru *Urtica dioica* L.

Speciile vegetale sunt caracterizate din punct de vedere morfologic, al principiilor active redată de compoziția lor chimică și al proprietăților terapeutice.

Artemisia absinthium L. este un bun remediu pentru afecțiuni digestive, respiratorii, neurologice, cardiovasculare, infecțioase, reumatismale, uro – genitale, oftalmologice, dermatologice etc.

Urtica dioica L. se poate folosi în scop culinar sau în scop medicinal. Se utilizează atât frunzele (*folium urticae*), cât și rădăcinile (*radix urticae*). Acțiunile farmacodinamice sunt multiple: hemostatică, antianemică, hematopoietică, astringentă, normoglicemiantă, diuretică, antibacteriană, antiseptică, hormonală, imunomodulatorie, enzimatică etc.



Figura 3.1. Imagini ale Artemisiei absinthium L și ale Urticai dioica L.

[www.natural-herbs-remedies.info]

Concluzii despre materialul vegetal ales pentru studiu

Am optat pentru specii de plante medicinale datorită proprietăților terapeutice ale acestora, fiind utilizate în domeniul farmaceutic, dar și în practica medicinei homeopate.

⇒ *Artemisia absinthium* L. este larg răspândită pe teritoriul țării noastre, dezvoltându-se și în medii mai puțin propice altor plante. Astfel, aceasta a fost regăsită inclusiv pe halda de fosfogips de la Bacău, zonă considerată contaminată și luată în calcul în prezentul studiu.

⇒ Proprietățile sale fitoterapeutice se bazează pe prezența unor compuși benefici aflați în special în uleiul esențial.

Afecțiunile în care se recomandă preparate pe bază de *Artemisia absinthium* L. pot fi de natură digestivă, neurologică, infecțioasă, circulatorie, respiratorie sau dermatologică.

⇒ Preparatele obținute sunt de diferite tipuri, și anume: ceaiuri, tincturi, uleiuri, capsule, pulberi etc.

⇒ *Urtica dioica* L. se dezvoltă în toate zonele țării. Pe suprafața haldei de fosfogips s-a observat o răspândire mult mai redusă decât pentru *Artemisia absinthium* L.

⇒ Beneficiile farmaco – terapeutice ale acestei plante medicinale se datorează componenților săi chimici.

⇒ Urzica are rezultate favorabile în multiple afecțiuni digestive, reno – vezicale, infecțioase, hematologice, hormonale și altele.

⇒ Din *Urtica dioica* L. se pot obține preparate sub formă de: ceaiuri, tincturi, pulberi etc.

În prezenta cercetare s-a luat în calcul în special *Artemisia absinthium* L., datorită abundenței sale la nivelul zonei contaminate, respectiv halda de fosfogips Bacău, dar și pentru faptul că sunt puține studii referitoare la fenomenul de bioacumulare a contaminanților de către această specie vegetală, mai ales la noi în țară. Din aceste motive, dar și pentru multiplele sale proprietăți curative, s-a considerat oportun un studiu axat pe *Artemisia absinthium* L.

Capitolul IV

MATERIALELE ȘI METODICA EXPERIMENTALĂ UTILIZATE PENTRU CERCETARE

Pentru experimentele necesare acestui proiect sunt utilizate probe de sol și probe de material vegetal. Vor fi descrise materialele și metodele folosite pentru analiza acestor tipuri de probe după o ordine cronologică și logică.

4.1. Prelevarea probelor de sol și de material vegetal

Experiențele s-au derulat pe o perioadă de trei ani: 2014, 2015, 2016, în două etape:

- prima etapă: la începutul perioadei de vegetație (lunile martie, aprilie);
- a doua etapă: în perioada de vegetație maximă (luna iunie).

Prima etapă anuală de prelevare a probelor s-a desfășurat la sfârșitul lunii martie sau în luna aprilie, atunci când plantele se află la începutul perioadei de dezvoltare. S-au recoltat probe de sol și de material vegetal de pe halda de fosfogips Bacău, iar proba control s-a prelevat de pe un teren agricol, considerat nepoluat, aflat la distanță mai mare de 1 km de sursa de contaminare.

În etapa următoare, considerată de maxim vegetativ pentru plante, s-au prelevat mostre de sol și de material vegetal în luna iunie, aproximativ din aceleași puncte ca în primăvară.

Transportul probelor s-a realizat în pungă de polietilenă de 3 L, închise și etichetate corespunzător.

Coordonatele geografice s-au înregistrat cu ajutorul unui dispozitiv **G.P.S. Garmin – Dakota 20**, pentru fiecare punct de prelevare.

Pentru prezentarea **datelor meteo** s-a utilizat un dispozitiv din dotarea universității, **SPARK Science Learning System**. Unul dintre senzori înregistrează: temperatura atmosferică, viteza vântului, umiditatea relativă și presiunea barometrică.

Alte date au fost preluate de la stația meteo a universității, respectiv **direcția vântului**.

Probele de sol s-au prelevat de la două adâncimi: 0 - 20 cm și 20 – 30 cm, sonda pedologică utilizată, fiind curățată după fiecare recoltare, pentru a evita contaminarea în lanț.

Materialul vegetal s-a prelevat în întregime: rădăcină și părți aeriene (tulpini și frunze), atât la începutul perioadei de vegetație, cât și în luna iunie. Fiecare exemplar s-a așezat în punga de polietilenă etichetată conform cerințelor.

4.2. Prelucrarea primară a probelor de sol și de material vegetal

Această etapă include procedurile care se execută pentru pregătirea mostrelor recoltate în vederea efectuării analizelor fizico – chimice sau radiometrice.

4.2.1. Prelucrarea primară a probelor de sol cuprinde: condiționarea; analiza macroscopică a solului; uscarea; cernerea; determinarea masei finale a probelor de sol; eșantionarea; depozitarea.



Figura 4.1. Uscarea la aer și cernerea manuală a probelor de sol

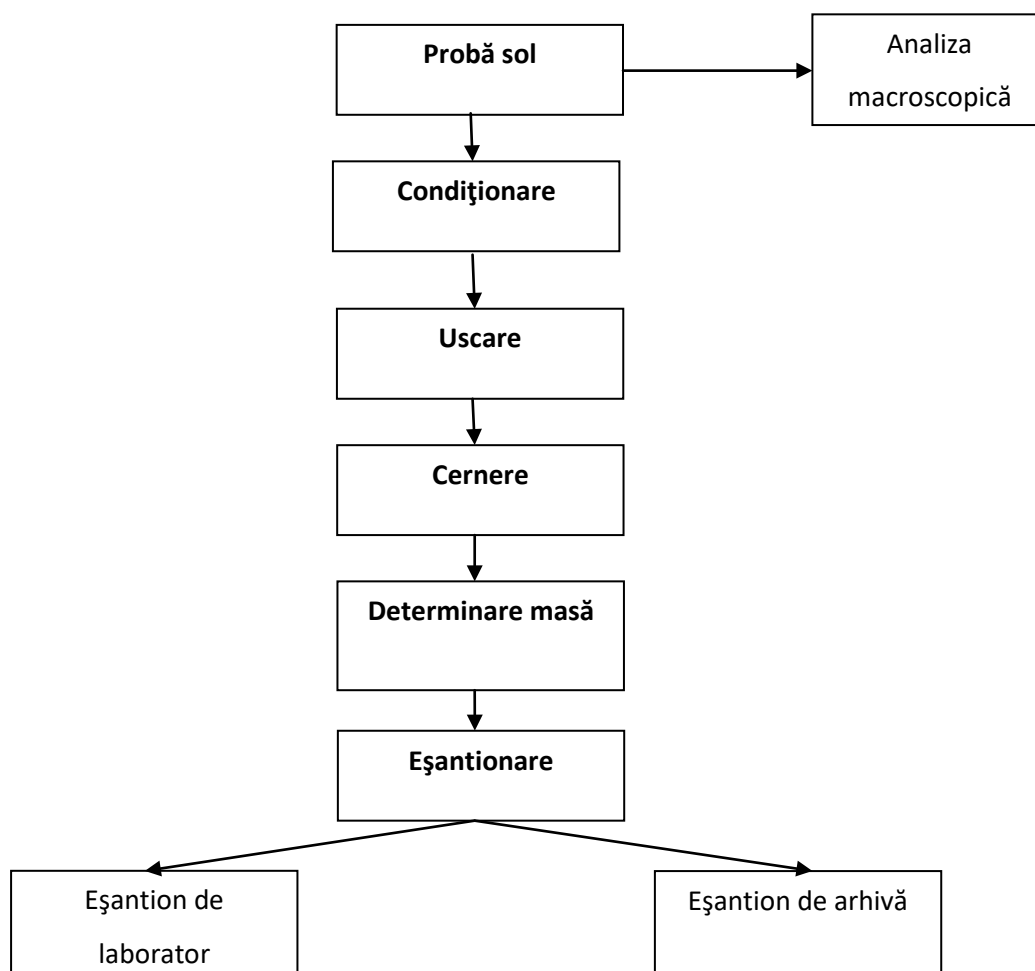


Figura 4.2. Schema funcțională de pregătire a probelor de sol

4.2.2. Prelucrarea primară a materialului vegetal cuprinde: condiționarea; examinarea macroscopică; spălarea fiecărei probe vegetale; determinarea lungimii plantei întregi; separarea părților morfologice vegetale: rădăcină, părți aeriene (tulpină și frunze); îndepărtarea particulelor de apă rămase după spălare; eșantionarea probelor pentru analizele de efectuat; uscarea anumitor eșantioane; depozitarea și păstrarea materialului vegetal.

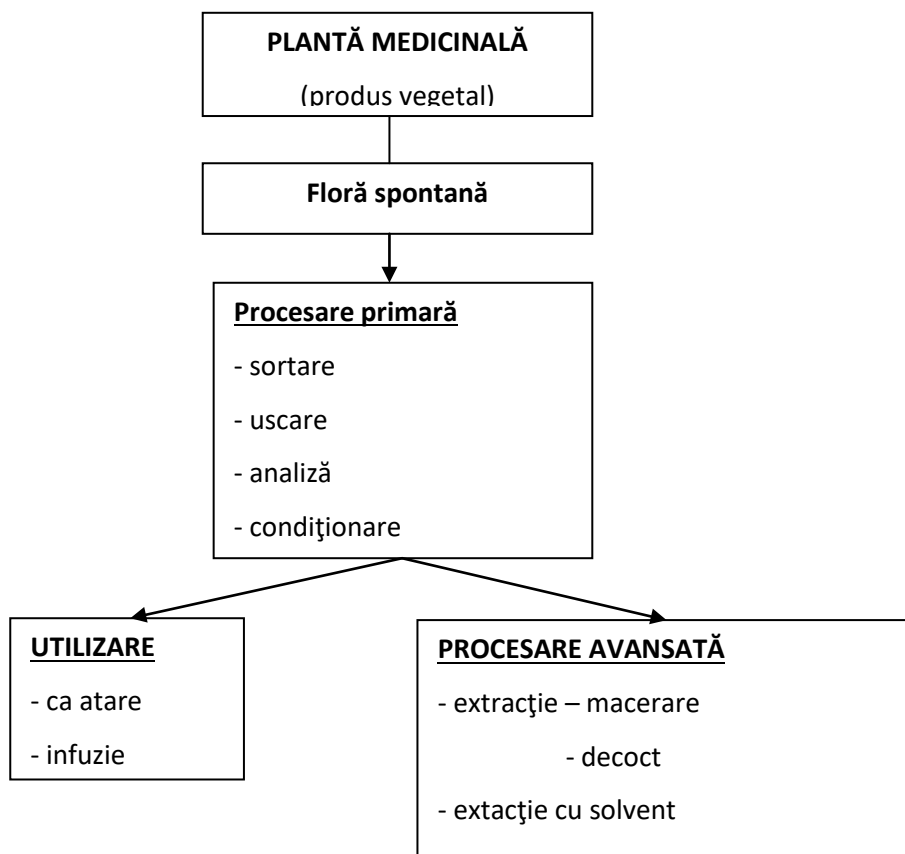


Figura 4.3. Schema funcțională de procesare a plantelor [Păun și colab., 2012]

4.3. Determinările biometrice pentru materialul vegetal

Biometria determină variația parametrilor morfologici ai plantei în funcție de diferite condiții de mediu.

Pentru materialul vegetal investigat s-au efectuat următoarele măsurători biometrice: lungimi ale plantei întregi și ale părților componente, respectiv rădăcini și părți aeriene; diametre ale rădăcinilor și ale tulpinilor (minim, maxim și mediu); aria foliară; mase ale plantei întregi și ale părților componente.

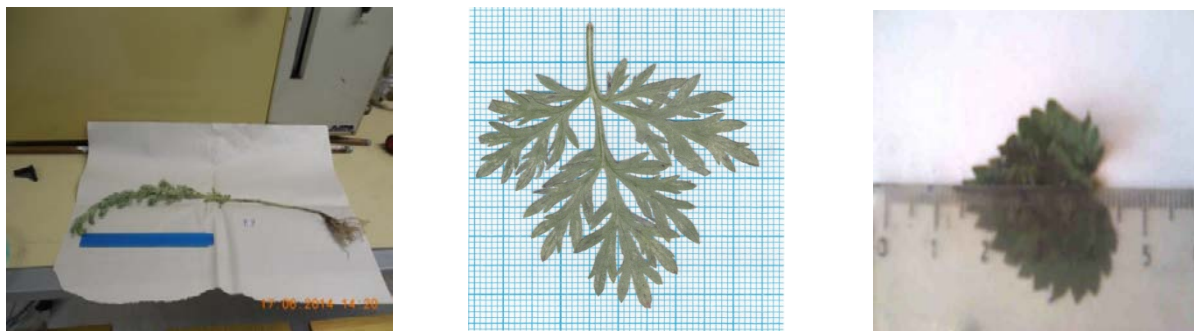


Figura 4.4. Determinarea lungimii probelor vegetale de *Artemisia absinthium* L. și a ariei frunzei

Diametrele au fost măsurate cu ajutorul unui **șubler electronic digital Power Fix Profi+, model 11/2011**. Aria frunzelor a fost determinată prin plasarea unui exemplar al fiecărei probe pe hârtie milimetrică, scanarea imaginii, importul în **programul AutoCad**, trasarea marginilor frunzei, urmată de afișarea ariei foliare [Cartacuzencu și colab., 2014].

4.4. Analiza proprietăților fizico - chimice ale solului

Caracteristicile fizico – chimice ale solului se reprezintă prin: conținut de substanță uscată și umiditate; pH; conductivitate electrică; conținut în metale grele.

4.4.1. Determinarea umidității și a conținutului de substanță uscată s-a practicat prin metoda gravimetrică.

Solul s-a uscat la etuvă, la 105°C, până la masă constantă. Imediat ce au fost retrase din etuvă, probele de sol au fost introduse în exicator. S-a calculat apoi umiditatea, în procente, respectiv conținutul în substanță uscată:

$$U\% = \frac{(m_i - m_f) \cdot 100}{m_i} \quad (2)$$

$$SU\% = 100 - U\% \quad (3)$$

unde: - m_i = masa inițială a probei, [g];

- m_f = masa finală a probei, după uscare, [g];

- $U\%$ = umiditatea;

- $SU\%$ = conținutul în substanță uscată.

4.4.2. Determinarea pH-ului solului s-a realizat în condiții de laborator, din solul nemăcinat, dar cernut, după protocolul standard.

S-a preparat o soluție de sol 1:5, din 6 g sol și 30 mL apă distilată, care s-a introdus într-un recipient din plastic cu capac etanș. Soluția este supusă omogenizării prin agitare electromagnetică (**agitator electromagnetic ARE – VELP Scientifica**) timp de 15 minute. Cu ajutorul pH-metrului (**aparatură multiparametru InoLab Multi 740**) se măsoară imediat pH-ul.

Fosfogipsul determină o reacție acidă sau slab acidă.



Figura 4.5. Imagini din timpul determinării pH-ului solului

4.4.3. Determinarea conductivității electrice s-a executat după 24 de ore de la analiza pH-ului solului. În acest timp s-a decantat soluția apoasă, prin sedimentarea granulelor de sol sub acțiunea gravitației.

Conductivitatea reprezintă gradul de sărăturare al solului, caracteristică ce poate fi un factor limitativ al dezvoltării vegetației. Este mărimea fizică prin care se exprimă capacitatea solului de a transmite o sarcină electrică [Puiu și colab., 2011].

4.4.4. Protocolul pentru determinarea conținutului în metale grele a solului

Poluarea cu metale grele a solului se poate cuantifica prin **spectrometrie de absorbție atomică**. Principiul metodei constă din pătrunderea ionilor din soluția de analizat împreună cu gazul purtător în zona cu temperatură ridicată, respectiv flacăra, aceștia devenind atomi. În intervalul de temperatură 2000 – 3000 K, atomii sunt aduși în starea energetică favorabilă absorbției, reducând la minimum emisia [Purcărea și colab., 2012].

Pentru această analiză este necesară o pregătire a probelor de investigat.

Se recurge la **metoda digestiei acide** sau **mineralizarea probelor**, pentru minimizarea interferenței cu matricea organică a produsului. Operațiunea s-a realizat inițial prin **autoclavare**, la temperatura de 120°C și presiunea de 2 atm., timp de 30 minute. Procedul adoptat a fost pus la punct de specialiștii ai Universității din Vigo, Spania.

S-a recurs apoi la mineralizarea prin încălzire la 150°C, timp de 30 minute, utilizând **agitatorul electromagnetic cu încălzire Are – Velp Scientifica**. Operațiunea s-a desfășurat sub nișa ventilată.

În ambele situații s-a utilizat amestecul de HNO₃ 65%, 10 mL și 0,5 g probă sol.



Figura 4.6. Imagini din timpul mineralizării probelor de sol

✚ Următorul pas a fost **filtrarea** probelor mineralizate. Se aduc la balon cotelat de 20 mL, completând cu 15 mL apă distilată. Această manevră, cât și amestecarea solului cu HNO₃, se execută sub nișa bine ventilată, pentru reducerea la minimum a inspirării vaporilor toxici. Soluțiile obținute trebuie să aibă o claritate certă pentru ca mineralizarea să fi fost completă.

✚ Pentru **calculul** concentrației metalului în probă trebuie cunoscută diluția și se face transformarea în [mg•g⁻¹] din [mg•L⁻¹].

✚ **Analiza** probelor la spectrometrul de absorbție atomică necesită 5 standarde de calibrare în 5 concentrații diferite pentru metalele alese, respectiv Cu, Cd, Pb, și un blank din apă acidulată (1%). Calibrarea aparatului s-a realizat cu ajutorul celor 5 soluții standard, conform specificațiilor din manualul de utilizare al spectrometrului. Curbele de calibrare s-au trasat pentru R² >0,99.

4.5. Analiza proprietăților fizico – chimice ale materialului vegetal

Caracteristicile fizico – chimice ale materialului vegetal ales pentru studiu se referă la: conținutul în substanță uscată și umiditate și concentrația de metale grele.

Fiind vorba de o plantă medicinală, aceste determinări intră sub incidența **Legii plantelor medicinale și aromatice, nr. 491/2003**, republicată cu modificările și completările necesare în 2011 [Guvernul României, 2003, 2011].

4.5.1. Determinarea substanței uscate și a umidității speciei vegetale

Se utilizează metoda gravimetrică, atât pentru rădăcini, cât și pentru părțile aeriene verzi. Se cântăresc 2 – 3 g probă material verde (tulpină și frunze) și se usucă la etuvă, la 105°C, o oră, până la obținerea unei mase constante (diferența să fie mai mică de 0,0002 g).

Calcularea procentului de umiditate și de substanță uscată din materialul vegetal se realizează după aceleași formule ca pentru sol (formulele 2 și 3).

4.5.2. Determinarea conținutului în metale grele a materialului vegetal

Această investigație a necesitat parcurgerea următoarelor etape: măcinarea probelor vegetale; mineralizarea sau digestia acidă; spectrometria de absorbție atomică în flacără.

✚ **Măcinarea** probelor vegetale uscate s-a efectuat separat pentru părțile morfologice ale plantei, rădăcină și părți aeriene. Inițial s-a utilizat *moara ultracentrifugală Retsch ZM 200*, apoi s-a renunțat la aceasta și s-a recurs la o *râșnită electrică*.



a

b

Figura 4.7. Măcinarea materialului vegetal (a) și mineralizarea acestuia (b)

✚ **Digestia acidă** sau **mineralizarea** s-a efectuat prin autoclavare sau cu ajutorul agitatorului electromagnetic cu încălzire, după aceeași metodă ca și pentru sol și cu aceeași cantități probă plantă – acid, 0,5 g – 10 mL.

✚ Următorul pas este **filtrarea** probelor mineralizate. Se aduc la balon cotat de 10 mL, completând cu apă distilată.

✚ **Analiza** probelor mineralizate se realizează la același spectrometru ca și pentru sol, doar că diluția cu apă distilată va fi mai redusă, pentru niște rezultate corecte.

4.6. Analiza proprietăților biochimice ale materialului vegetal

În cadrul acestui studiu, proprietățile biochimice luate în calcul reflectă și capacitatea de apărare a plantelor la mediul contaminant. Caracteristicile sunt date de conținutul de antioxidanți, flavonoizi și fenoli totali. Aceștia sunt metaboliți secundari, compuși bioactivi naturali, care pot afecta aspectul, mirosul, gustul sau stabilitatea oxidativă a speciilor vegetale. Au capacitatea de a elimina radicali liberi de tipul peroxizilor și al hidroxililor [Singh et al., 2012; Atoui et al., 2005].

Este necesară și determinarea pigmentilor asimilatori în vederea caracterizării plantei medicinale din punct de vedere biochimic și, de asemenea, pentru a descrie eventualele modificări survenite în procesul de fotosinteză. Compușii toxici induc modificări structurale și funcționale în mecanismul fotosintezei. Afectează sistemul membranelor al cloroplastului și interferează cu procesul transportului de electroni, prin micșorarea producerii de plastocianină (important component al lanțului transportator de electroni în fotosinteză) [Aggarwal et al., 2011].

4.6.1. Analiza pigmentilor materialului vegetal

Speciile vegetale au în componența lor pigmenți asimilatori cu structură și proprietăți diferite. Aceștia sunt: pigmenții clorofilieni, ce participă activ la procesul de fotosinteză, pigmenții carotenoizi și ficobilini. Carotenoizii însoțesc clorofilele în celulele asimilatoare, iar ficobilinii se găsesc doar în alge albastre – verzi și roșii. Pigmenții ficobilini nu fac obiectul cercetării prezente.

Protocolul urmat pentru a determina conținutul în pigmenți asimilatori ai materialului vegetal a fost adaptat conform metodei clasice a lui *Lichtenhaler*, elaborată în anul 1987.

Din materialul verde proaspăt sau congelat se prepară un extract alcoolic 95%.

Recipientele au fost ținute la frigider și la întuneric, știut fiind faptul că pigmenții sunt fotosensibili (se degradează la lumină).

Determinarea pigmentilor asimilatori este importantă pentru caracterizarea fotosintezei plantelor studiate și evidențierea modificărilor generate de stressul provocat de contaminanții chimici și radioactivi prezenți în zona haldei de fosfogips Bacău.

Pentru fiecare probă se efectuează o diluție cu 15 mL etanol 95%. Probele se citesc în domeniul de lungimi de undă 400 – 800 nm, la *spectrofotometrul UV-VIS Varian Cary 100*.



Figura 4.8. Citirea probelor la spectrofotometrul UV-VIS Varian Cary 100

Se iau în calcul câte trei citiri pentru lungimi de undă de 664, 649 și 471 nm, iar pentru corecție la 750 nm. S-au utilizat ecuațiile lui *Lichtenthaler* [Lichtenthaler, 1987]:

$$Cl.a = (13,36 \cdot A_{664}) - (5,19 \cdot A_{649}) \quad (4)$$

$$Cl.b = (27,43 \cdot A_{649}) - (8,12 \cdot A_{664}) \quad (5)$$

$$Cx + c = \frac{1000 \cdot A_{471} - 2,13 \cdot Cl.a - 97,64 \cdot Cl.b}{209} \quad (6)$$

unde: - Cl.a = clorofila a;

- Cl.b = clorofila b;

- Cx+c = carotenoizii;

- A₆₆₄, 649, 471 = absorbanta la $\lambda=664, 649, 471$ nm.

Se mai utilizează și ecuațiile:

$$\text{Total Cl.} = \text{Cl.a} + \text{Cl.b} \quad (7)$$

$$\text{Raportul Cl.} = \frac{\text{Cl.a}}{\text{Cl.b}} \quad (8)$$

$$\text{Parametrul verde} = \frac{\text{Cl.a} + \text{Cl.b}}{\text{Cx} + \text{c}} \quad (9)$$

4.6.2. Analiza total fenolilor din materialul vegetal

Compușii fenolici din componența materialului vegetal au proprietăți antioxidante și antimicrobiene. Activitatea antioxidantă este datorată proprietăților redox și structurii lor chimice [Baba și Malik, 2015]. Depinde de structura, respectiv numărul și poziția grupărilor hidroxil, natura substituțiilor în nucleeele aromatice [Balasundram et al., 2006].

Sub influența unor contaminanți chimici va crește semnificativ cantitatea de fenoli totali și activitatea antioxidantă a acestora, jucând un important rol în sănătatea umană. Alți compuși chimici ce intră în compoziția fertilizatorilor scad conținutul în total fenoli și mai ales în tocoferoli, schimbând calitativ profilul acestora, al mineralelor și al carbohidraților [Abozed, 2014; Tekaya, 2014].

Protocolul urmat pentru a determina conținutul în total fenoli al plantelor investigate este cel elaborat după metoda *Folin – Ciocâlteu* [Velioglu et al., 1998; Singleton et al., 1999].

Calculul final al cantității de fenoli totali se exprimă prin ecuația:

$$\text{TF} = \frac{\text{c} \cdot \text{V}}{\text{m}} \quad (10)$$

unde: - TF = cantitatea de total fenoli, exprimată prin [mg acid galic•g⁻¹];

- c = concentrația de total fenoli, exprimată prin [mg acid galic•L⁻¹];

- V = volumul extractului, în [L];

- m = masa de produs vegetal, în [g].

4.6.3. Determinarea flavonoizilor

Flavonoizii sau flavonoidele sunt metaboliți secundari ai plantelor, ce prezintă o mare varietate și răspândire. Față de alți metaboliți secundari ai plantelor (ex.: alcaloizii) nu au toxicitate ridicată și se pot consuma în cantitate mare de către animale sau de către oameni [USDA].

Răspunsul la stress al flavonoidelor are potențial în inhibarea speciilor reactive cu oxigen. Flavonoidele sunt localizate în proximitatea centrilor de generare a radicalilor liberi în plantele supuse la stress [Agati et al., 2012; Pietta, 2000]. Activitatea antioxidantă este datorată proprietăților redox și structurii chimice a flavonoizilor [Baba și Malik, 2013].

Protocolul pentru determinarea flavonoizilor din materialul vegetal luat în studiu este descris în lucrarea lui Chang și colaboratorii, în anul 2002 [Chang și colab., 2002].

Calcularea cantității de flavonoizi necesită aplicarea formulei:

$$F = \frac{c \cdot V}{m} \quad (11)$$

unde: - F = cantitatea de flavonoizi, [mg quercitină•g⁻¹];

- c = concentrația de quercitină, [mg•L⁻¹];

- V = volumul extractului, [L];

- m = masa produsului vegetal, [g].

4.7. Analiza radioactivității γ în sol

Principala sursă de iradiere pentru populație o reprezintă radioactivitatea naturală, care se datorează razelor cosmice, radiației emanate de sol, inhalării radonului și ingestiei radioizotopilor prezenți în alimente.

Radiația γ este emisă la tranziția nucleului dintr-o stare excitată (instabilă) într-o stare fundamentală (mai stabilă) cu energie mai mică.

Razele γ produc degradări ale celulei vii. Nivele scăzute ale acestora cauzează un risc stocastic al sănătății, pe când nivelele ridicate produc efecte deterministice. Ambele tipuri de efecte se compară cu doza de radiație absorbită, măsurată în *gray* (Gy) [ICRP, 2007].

Atunci când radiația γ atacă moleculele de ADN, o celulă poate reface materialul genetic în anumite limite. Acest proces funcționează mai bine la o expunere mai mare, dar ceva mai lent în cazul dozelor mici de iradiere [Rothkamm și Löbrich, 2003].

Pentru determinarea radiațiilor de tip γ , emise de anumiți radionuclizi prezenți în probele de sol s-a recurs la o tehnică nucleară, **spectrometria γ** .

Măsurarea radioactivității γ s-a efectuat timp de 600 s pentru fiecare probă de sol, cu **analizorul multicanal AMP-07**.

Solul cernut și măcinat s-a menținut închis etanș peste 30 de zile pentru echilibrarea ^{226}Ra din fosfogips cu descendentul său gazos, ^{222}Rn , respectiv zece timpi de înjumătățire ai radonului. Este necesară o bună uscare a solului, deoarece apa duce la scăderea emisiei de radon din mediu. Spectrele emisiei γ s-au raportat la un fond de radiații înregistrat zilnic, redus cât mai mult prin ecranare cu plăci de plumb (o reducere de aproximativ 20 de ori).

S-au analizat probe de sol cu masa de 100 g, prelevate de la ambele adâncimi, 0 – 20 cm și 20 – 30 cm. S-au determinat numărul de impulsuri/s și valoarea ROI (regiune de interes).

Formula utilizată pentru estimarea radioactivității γ este:

$$\text{Nr. incidente/s} = \frac{\text{ROI} - \text{ROI}_{\text{FOND}}}{600} \quad (12)$$

$$\frac{\text{Nr. incidente}}{\text{s}} \cdot \text{kg} = \frac{\text{Nr. incidente/s} \cdot 1000}{m_{\text{probă}} \cdot 5} \quad (13)$$



Figura 4.9. Aparatura necesară pentru determinarea radiației γ (din dotarea universității)

4.8. Determinarea radioactivității γ la plante

Plantele au fost împărțite în cele două părți morfologice de interes pentru această cercetare: rădăcină și părți aeriene. Acestea s-au menținut 30 zile pentru echilibrarea radioactivă, după uscare și măcinare. Măsurarea radioactivității γ s-a efectuat timp de 600 s pentru fiecare probă vegetală, cu analizorul multicanal AMP-07.

4.9. Analiza datelor obținute

Rezultatele tuturor experimentelor au fost reprezentate grafic sau tabelar, au fost analizate din punct de vedere statistic și comparate cu anumite valori de referință din literatura de specialitate.

S-au utilizat următoarele programe:

- ⇒ Microsoft Office Word, pentru redactarea referatelor și a prezentei teze;
- ⇒ Microsoft Office Power Point, în vederea realizării diferitelor prezentări;
- ⇒ Microsoft Office Excel, pentru transpunerea tabelară a datelor obținute experimental și stocarea acestora;
- ⇒ Microsoft Paint, în cazul prelucrării imaginilor;
- ⇒ Spectrometru V23_08_2012, pentru determinarea radioactivității γ ;
- ⇒ softul SpectrAA, în cazul analizei metalelor grele;
- ⇒ programul AutoCad 2010, pentru determinarea ariei foliare;
- ⇒ interpretări statistice.

Capitolul V

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Experimentele au vizat două tipuri de materiale: sol și material vegetal. Contaminanții sunt reprezentați în această lucrare de metalele grele (Cu, Cd și Pb) și radioactivitatea γ .

Pentru transpunerea rezultatelor în scris s-a recurs la utilizarea tabelelor, a graficelor de mai multe forme, a imaginilor. Pe grafice, probele martor figurează ultimele.

5.1. Rezultatele investigațiilor efectuate pentru sol

Numărul de probe pe ani pentru adâncimile de 0 – 20 cm și 20 – 30 cm este:

- 2014: martie = 18, iunie = 60;
- 2015: aprilie = 50, iunie = 50;
- 2016: martie = 50, iunie = 50.

5.1.1. Rezultate obținute în urma determinării umidității solului:

Umiditatea solului a fost determinată procentual prin metoda gravimetrică, conform standardelor în vigoare. Rezultatele obținute sunt reprezentate grafic, în funcție de adâncimea și perioada de prelevare.

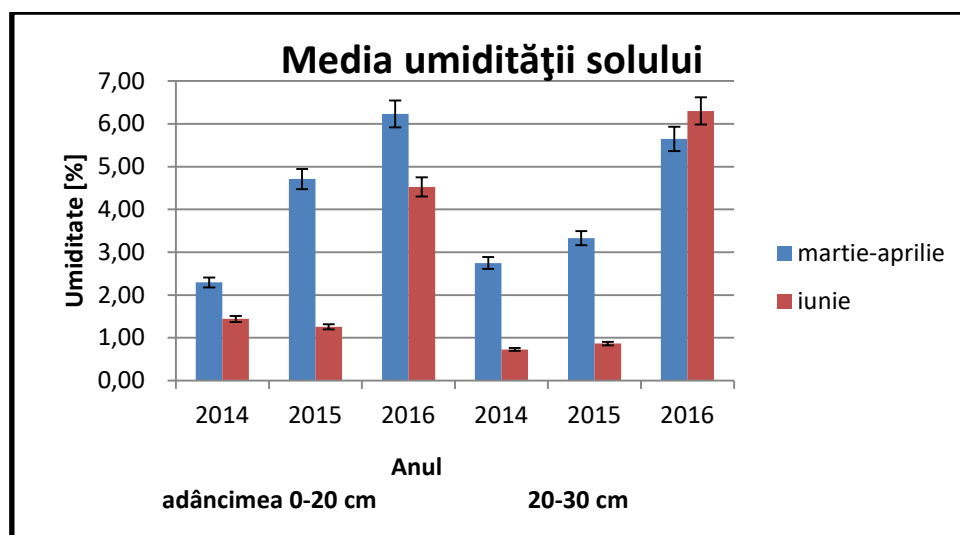


Figura 5.1. Graficul mediei umidității solului pe trei ani, la 0 – 20 cm și 20 – 30 cm adâncime, în două anotimpuri

Din acest grafic se deduce că valorile cele mai mari ale umidității solului prelevat la ambele adâncimi sunt pentru anul 2016, între $\approx 4,5\%$ și $6,4\%$. Procentele cele mai mici aparțin anului 2014 ($\approx 0,6 - 2,8\%$).

Un grad ridicat de poluare cu metale grele a probelor de sol de pe creasta haldei de fosfogips se datorează umidității mai scăzute, aceasta nefiind acoperită cu vegetație și putând capta mai ușor compușii contaminanți [Constantinescu, 2008].

O umiditate mai ridicată a solului bogat în fosfogips influențează direct proporțional radioactivitatea [Al-Masri și Doubal, 2013]. În acest sens, probele de pe creasta haldei cu un procent mai mare de umiditate vor avea și valori mai ridicate ale radioactivității γ .

5.1.2. Rezultatele determinării pH-ului probelor de sol:

Valorile pH-ului indică un caracter acid sau slab acid al solului de pe haldă, iar pentru probele control, un caracter neutru spre slab alcalin.

Acestea sunt ceva mai mari decât cele măsurate de Aurora Caravețeanu, în 2013, respectiv o medie de 5 unități pH [Caravețeanu, 2013].

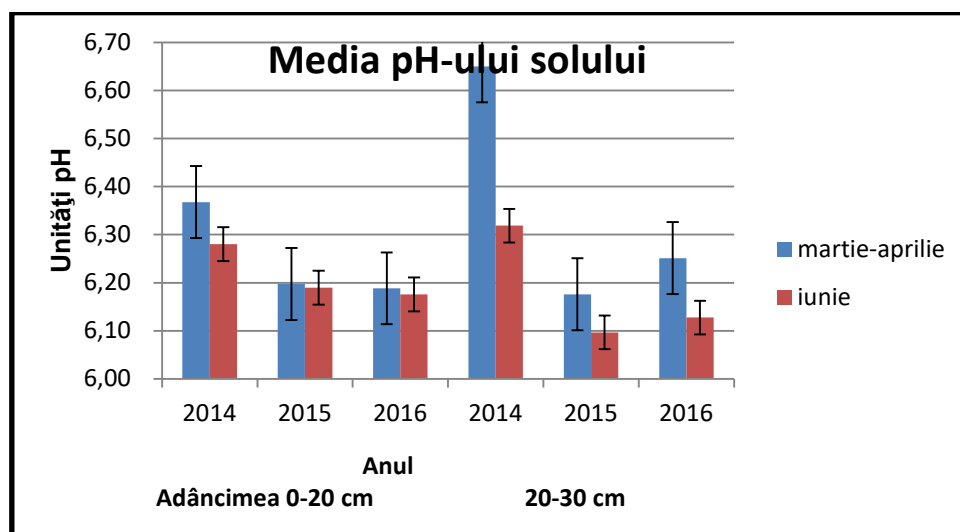


Figura 5.2. Graficul mediei pH-ului solului de la adâncimi de 0 – 20 cm și 20 – 30 cm, pe trei ani și două perioade

Făcând o medie pe cele șase perioade de prelevare, se observă diferențe ne semnificative ale pH-ului. Doar în primăvara anului 2014 se înregistrează o medie mai ridicată pentru pH-ul solului prelevat la 20 – 30 cm adâncime. În general, valorile pH-ului se încadrează între 6,05 și 6,25. Se observă că solul prelevat de pe haldă, care de cele mai multe ori are un ridicat conținut în fosfogips, are un pH mai ridicat, dar care se încadrează la o aciditate slabă [Caravețeanu, 2013].

5.1.3. Rezultate privind conductivitatea electrică a solului:

Valoarea conductivității electrice a solului nu urmează un tipar în cazul determinărilor efectuate. Se observă un minim înregistrat în primăvara anului 2015 (apropiat de $2,1 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) și un maxim în primăvara 2014 ($\approx 2,3 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$), ambele pentru prelevările de la 20 – 30 cm adâncime. Aceste valori sunt comparabile cu valoarea de $2,2 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ pentru conductivitatea fosfogipsului, indicată de **Vasant Gowariker și colaboratorii** în lucrarea *”The Fertilizer Encyclopedia”* [Gowariker și colab., 2009].

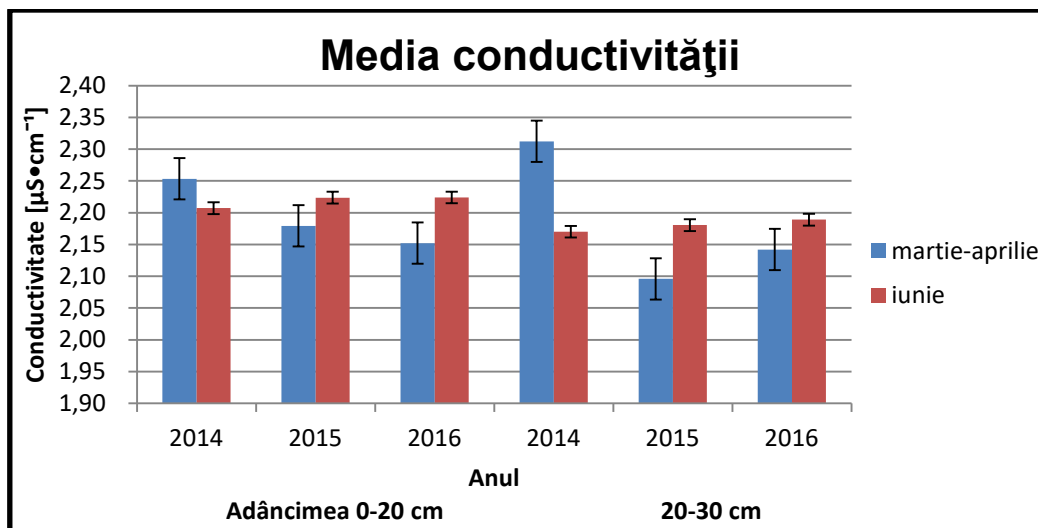


Figura 5.3. Graficul mediei conductivității electrice a solului pe trei ani, pentru adâncimi de 0 – 20 cm și 20 – 30 cm, în două anotimpuri

5.1.4. Conținutul în metale grele a probelor de sol – rezultate obținute:

Pentru evidențierea fenomenului de bioacumulare s-au analizat probe prelevate doar la adâncimea de 0 – 20 cm. S-au determinat Cu, Cd și Pb prin spectrometrie de absorbție atomică în flacără. Numărul de probe pe ani este: 2014 – 39, 2015 – 50, 2016 – 50. În luna martie, 2014, s-a prelevat un număr minim de probe.

Valorile de referință sunt stabilite de Ministerul Apelor, Pădurilor și Protecției Mediului, prin *Ordinul nr. 756/1997* [MAPPM, 1997]. Aceste valori sunt trecute în tabelul de mai jos:

Tabelul 5.1. Valori de referință pentru concentrația Cu, Cd, Pb în sol [MAPPM, 1997]:

Nr.crt.	Metal	Valori normale [mg·kg ⁻¹]	Prag de alertă [mg·kg ⁻¹]	Prag de intervenție [mg·kg ⁻¹]
1.	Cd	1	3 – 5	5 – 10
2.	Cu	20	100 – 250	200 – 500
3.	Pb	20	50 - 250	100 - 1000

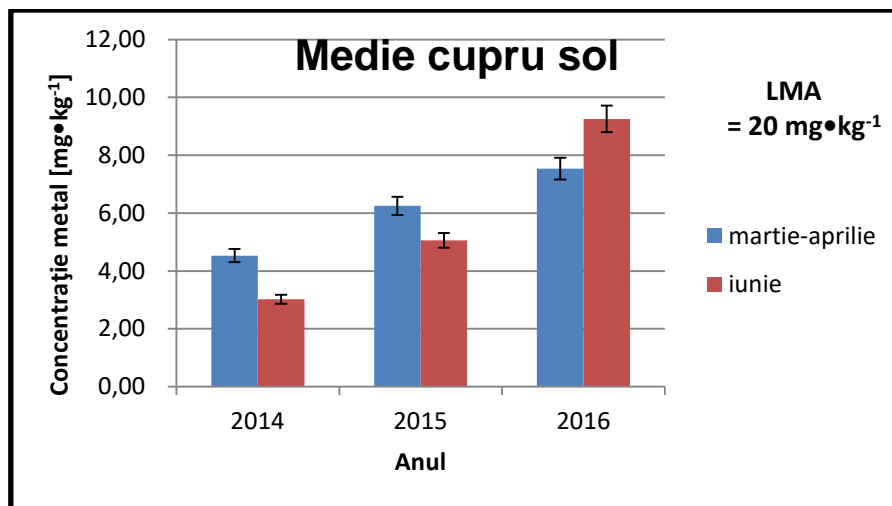


Figura 5.4. Reprezentarea grafică a concentrației Cu în probele de sol prelevate în două anotimpuri, pe trei ani

Pentru **Cu**, în concentrație mai mare decât valorile admise, avem 7 probe din 2015 (4 din aprilie și 3 din iunie) și 5 probe din 2016 (3 probe din aprilie și 2 din iunie). Acestea reprezintă 8,6% din probele analizate. Cele mai ridicate valori aparțin unor probe prelevate pe panta nord – nord-estică în 2015 – aprilie și 2016 - iunie, influențate fiind de emisiile traficului rutier și ale pistei de karting din vecinătate. Aceste valori sunt de $34 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ și $\sim 50 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Vara, concentrațiile medii sunt mai scăzute pentru anii 2014 și 2015, dar mai mari pentru 2016. Creșterea concentrației medii a Cu se datorează poluării remanente și emisiilor traficului rutier și feroviar din zonă.

Comparativ cu valoarea maximă depistată în solul din Baia Mare, $2656,58 \pm 71,88 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ [Bora, 2015], $216,042 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ [Vaum (Ivasuc), 2011], pe haldă sunt concentrații mult mai scăzute de Cu.

În solul din Bangladesh s-au determinat valori mult mai mici pentru Cu, cu un maxim de $23,26 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ [Aktaruzzman, 2013]. Valori mari pentru Cu s-au depistat în sol prelevat din regiunea turcă Elazig: $11,1 - 27,9 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ [Bakirdere și Yaman, 2008].

Cantități mari de Cu se găsesc în solul din zonele miniere – 103 -157 ppm [Eddleman,

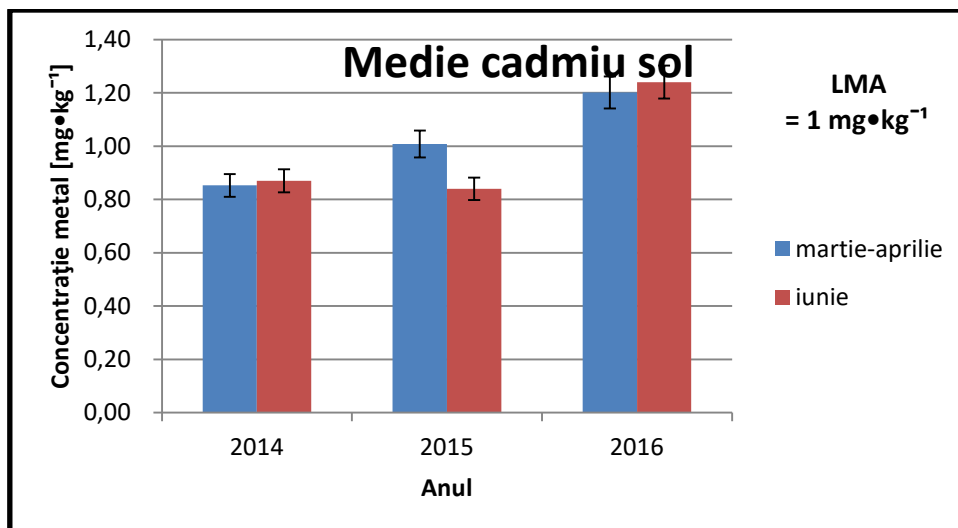


Figura 5.5. Reprezentarea grafică a concentrației Cd în probele de sol prelevate în două anotimpuri, pe trei ani

Cd depășește limita admisă aproape la 50% dintre probe, încadrându-se până la pragul de alertă ($3 - 5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) în toți cei trei ani. Concentrația Cd nu se apropie de valoarea măsurată în solul montan elvețian bogat geogenic în Cd, de $4,58 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ și nici de valoarea maximă din Baia Mare, de $7,856 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ sau cea din Bangladesh, de $7,83 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ [Quezada et al., 2015; Vaum (Ivasuc), 2011; Aktaruzzman, 2013].

În Elazig – Turcia sunt determinate cantități mult mai mici de Cd în sol: $78 - 527 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ [Bakirdere și Yaman, 2008].

Solul zonelor miniere acumulează Cd în concentrație mare – $47,1 \text{ ppm}$ [Eddleman, 2012].

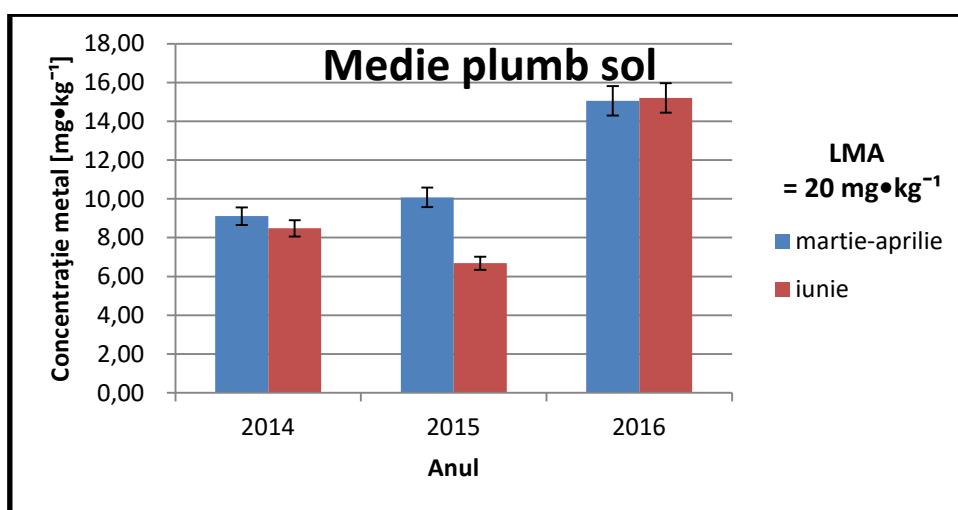


Figura 5.6. Reprezentarea grafică a concentrației Pb în probele de sol prelevate în anii 2014, 2015 și 2016, lunile martie – aprilie și iunie

Pb înregistrează valori ale concentrației în sol în limite normale pentru anul 2014 și depășiri pentru 5 probe din 2015 și pentru 5 probe din 2016, reprezentând 7,2 % din totalul probelor analizate. Valori mai ridicate se înregistrează pe versantul haldei vecin cu pista de karting, cumulându-se cu emisiile autovehiculelor.

O valoare foarte mare s-a determinat în solul poluat al zonei industriale Baia Mare, respectiv $2036,362 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ [Vaum (Ivasuc), 2011]. Un conținut scăzut în Pb are solul din Bangladesh, de $18,75 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ [Aktaruzzman, 2013], pe când în Turcia, acesta este mult mai crescut: $1,3 - 45 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ [Bakirdere și Yaman, 2008].

După cuantificarea metalelor grele, depășiri ale valorilor normale de $1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ sol uscat pentru Cd și $20 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ sol uscat pentru Cu și Pb, conform **Ordonanței de Guvern 767/1997**, au fost observate în unele probe, dar au fost inferioare pragului de alertă (de $3 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ pentru Cd, $100 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ pentru Cu și $50 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ pentru Pb) [Rachieru (Săndulache), 2017].

Un grad mult mai ridicat al contaminării solului cu metale grele se măsoară în Baia Mare, Copșa Mică și Zlatna, unde s-au obținut rezultatele: pentru Pb – 749 ppm, 243 ppm, 16 ppm; pentru Cu – 113 ppm, 51 ppm, 35 ppm; pentru Cd – 0, 7,7 ppm, 2,5 ppm [Constantinescu, 2008].

La nivelul solului agricol din diferite țări ale U.E. se depistează un grad mare de poluare cu metale grele, situație îngrijorătoare pentru siguranța alimentară și sănătatea umană. Cd depășește mult pragul limită de $1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, măsurând $10 - 20 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. La fel și Pb, de la limita admisă de $20 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, la $200 - 750 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Concentrația Cu este cuprinsă între $150 - 200 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (valoare limită de alertă = $100 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). Acest aspect se datorează factorilor antropici ai poluării [Toth et al., 2016].

5.1.5. Analiza radioactivității γ a solului – rezultate obținute:

Pentru radioactivitatea γ se consideră limita normală de $370 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$, valoare elaborată de ghidul **OECD/2010** [OECD, 2010].

S-a investigat un număr de 269 de probe de sol: 69 în 2014, 100 în 2015 și 100 în 2016.

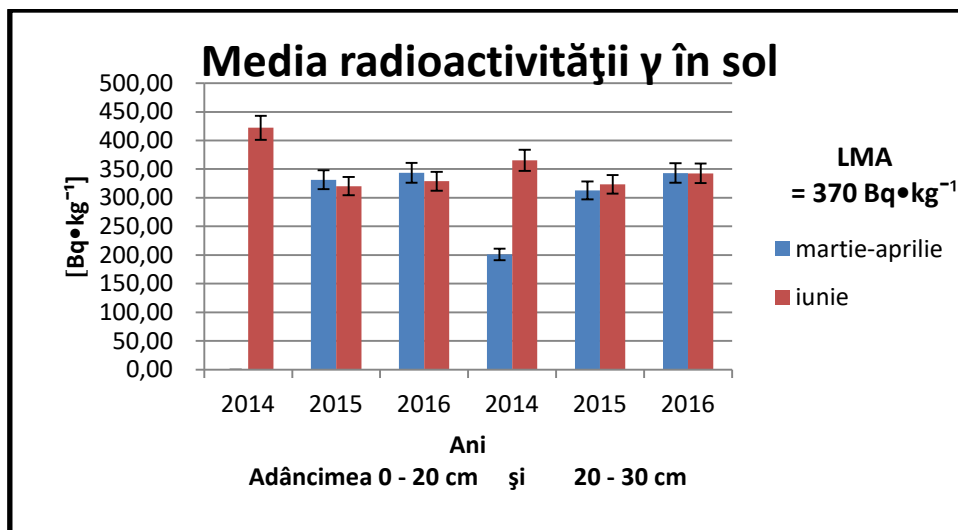


Figura 5.7. Graficul mediei radioactivității γ pentru sol, la 0 – 20 cm și 20 – 30 cm adâncime, pe trei ani, în două anotimpuri

Se observă inexistența unor mari diferențe legate de perioada de timp vizată. Valorile mai mari se alocă anului 2014 – peste 400 Bq·kg⁻¹, atunci când combinatul chimic a mai funcționat câteva luni.

O altă haldă de fosfogips din Polonia înregistrează o radioactivitate a ²¹⁰Po și ²¹⁰Pb cu valori mai reduse cu 50% față de cele ale solului prelevat de pe depozitul băcăuan, respectiv 18,42 – 258,34 Bq·kg⁻¹ și 18,28 – 273,55 Bq·kg⁻¹, față de control, unde sunt 21,09 și 21,36 Bq·kg⁻¹ [Olszewski et al., 2016].

Un studiu al solului din Balakovo - Rusia, în stânga fluviului Volga, arată influența centralei atomice și a unei halde de fosfogips. S-a măsurat radioactivitatea ¹³⁷Cs cu un maxim de 39 Bq·kg⁻¹, valoare mult mai scăzută față de radioactivitatea γ din solul haldei de fosfogips Bacău. În schimb se evidențiază valori mai ridicate pentru ⁴⁰K - 700 Bq·kg⁻¹ [Korogodina et al., 2013].

Valori mari ale radioactivității γ se înregistrează în solul agricol al Lombardiei din nordul Italiei, unde se regăsește un conținut ridicat de uraniu, ca în tot lanțul sudic al Alpilor, datorită prezenței rocilor magmatice. Acestui aspect i se alătură și intervenția antropică. Pentru ²³⁸U se măsoară un interval de 24 – 231 Bq·kg⁻¹, pentru ²³²Th - 20 – 70 Bq·kg⁻¹, pentru ⁴⁰K – 242 - 1434 Bq·kg⁻¹, iar pentru ¹³⁷Cs – 1,1 - 241 Bq·kg⁻¹ [Guidotti et al., 2015].

5.2. Rezultatele determinărilor efectuate pe material vegetal

Materialul vegetal prelevat concomitent cu probele de sol este constituit în principal de specia *Artemisia absinthium* L. Doar în prima etapă s-au prelevat și probe de *Urtica dioica* L. Sunt prezentate rezultatele tuturor analizelor efectuate pe *Artemisia absinthium* L.

Probele au fost recoltate în două perioade de vegetație, primăvara și vara, în trei ani: 2014, 2015 și 2016. Rezultatele experimentelor practicate pe *Urtica dioica* L. sunt obținute doar pentru probe prelevate în luna martie, 2014.

5.2.1. Rezultatele măsurărilor biometrice pentru probele de *Artemisia absinthium* L.

5.2.1.1. Lungimea rădăcinilor și a părților aeriene de *Artemisia absinthium* L.:

S-au investigat un număr de 139 de probe repartizate astfel:

- 2014: 9 probe în luna martie și 30 în luna iunie;
- 2015: 25 în aprilie și 25 în iunie;
- 2016: 25 în aprilie și 25 în luna iunie.

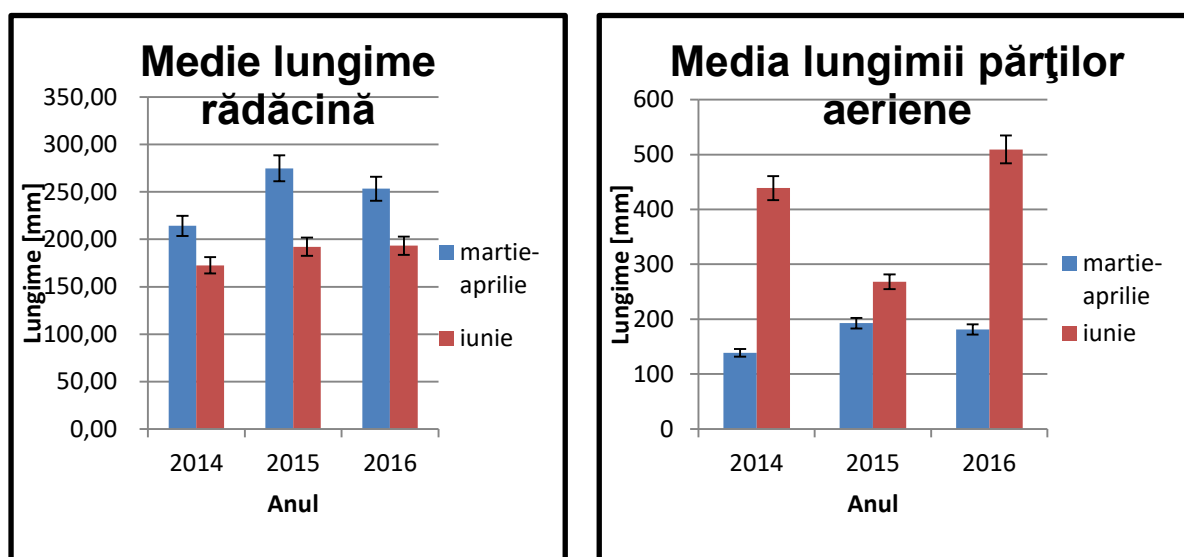


Figura 5.8. Graficul mediei lungimii rădăcinilor și a părților aeriene de *Artemisia absinthium* L., în două anotimpuri, timp de trei ani

Comparând valorile medii obținute, observăm că valorile lungimii rădăcinilor din lunile martie – aprilie sunt mai ridicate, în timp ce ale părților aeriene sunt mai mari în luna iunie. Lungimile cele mai mari ale rădăcinilor se înregistrează în martie, 2015, cu o medie de ≈ 275 mm, iar ale tulpinilor, în iunie, 2016, cu media de 500 mm. Se poate observa o creștere a tulpinilor din anii 2015 – 2016 pentru luna aprilie, o scădere a valorilor din iunie, 2015, și o creștere pentru iunie, 2016, față de anul 2014.

5.2.1.2. Masele rădăcinilor și ale părților aeriene de *Artemisia absinthium* L.:

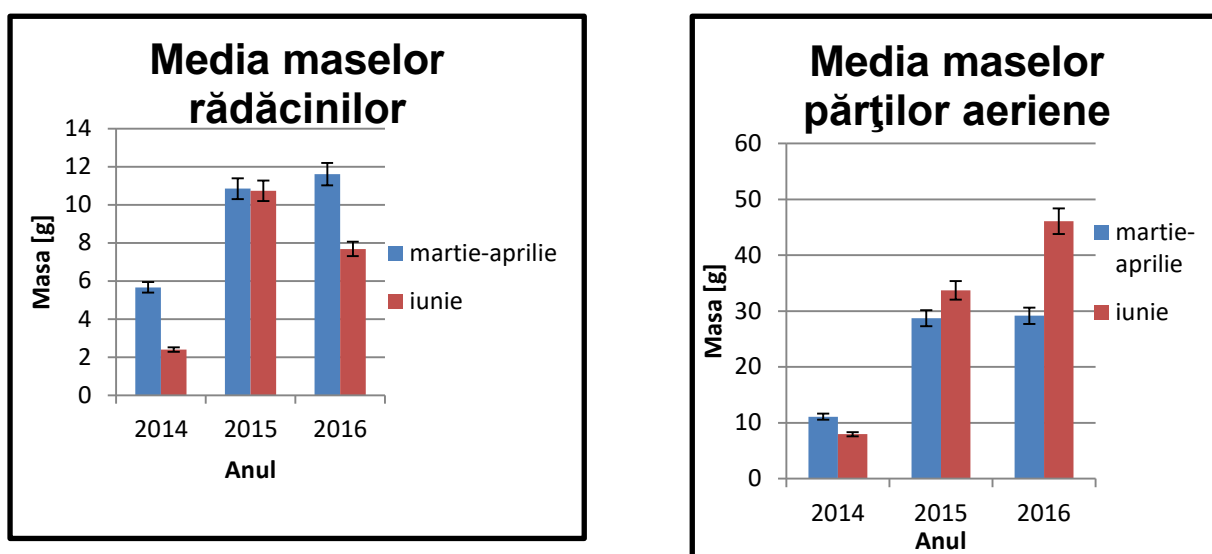


Figura 5.9. Graficul mediei masei rădăcinilor și a părților aeriene de *Artemisia absinthium* L., în două perioade vegetative, pe trei ani

Masa rădăcinilor a crescut în anii 2015 și 2016 pentru ambele perioade investigate. O medie maximă de 11,5 g s-a consemnat în aprilie, 2016, iar minimumul de $\sim 2,5$ g, în vara anului 2014. La părțile aeriene avem o medie a masei de 7,5 g în iunie, 2014 – valoare minimă și 46 g în iunie, 2016 – valoare maximă.

Reducerea biomasei se datorează conținutului mai mare în metale grele a solului și a probelor vegetale de pe creasta haldei [Okem et al., 2015; Guala et al., 2010].

5.2.1.3. Diametrul rădăcinilor și al tulpinilor de *Artemisia absinthium* L.:

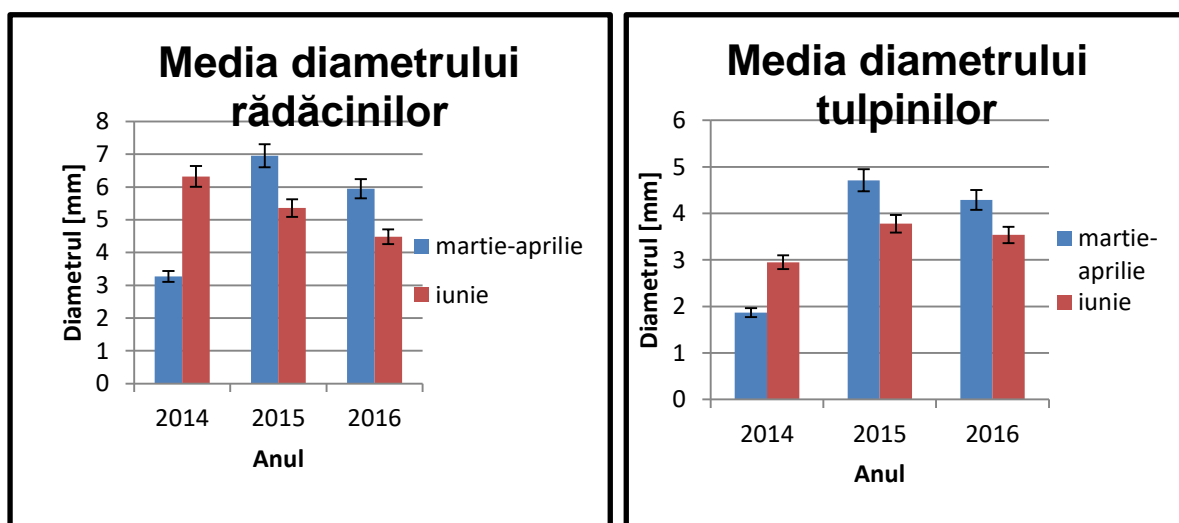


Figura 5.10. Graficul mediei diametrelor rădăcinilor și ale tulpinilor de *Artemisia absinthium* L., pe trei ani, în două anotimpuri

Datorită deshidratării plantelor în perioada verii, cu temperaturi mai ridicate, diametrele sunt mai mici și la nivelul tulpinilor, inclusiv la probele martor.

Cu excepția anului 2014, diametrele tulpinilor prelevate primăvara au avut valori mai ridicate, în special în 2015. Există o similitudine între valorile din iunie, 2015 și 2016.

5.2.1.4. Aria foliară la probele de *Artemisia absinthium* L.:

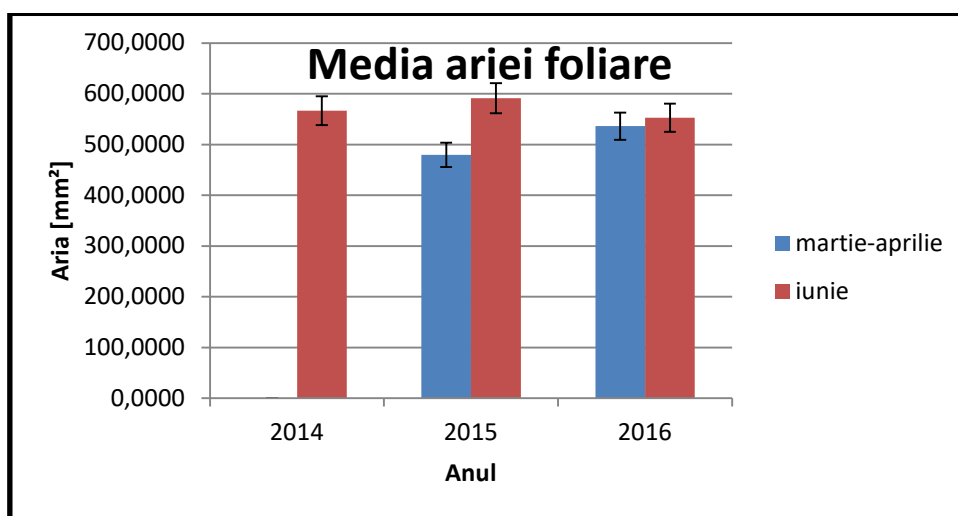


Figura 5.11. Media ariei foliare a *Artemisiei absinthium* L. exprimată grafic pe trei ani, în două anotimpuri

Se poate afirma că în luna iunie avem valori mai mari ale ariei frunzei, cu o medie între 550 – 590 mm², datorită dezvoltării morfologice maxime. Probele din martie, 2014, nu au fost investigate din punctul de vedere al ariei foliare.

5.2.2. Rezultatele determinărilor fizico – chimice efectuate pe *Artemisia absinthium* L.

Caracterizarea fizico – chimică a speciei vegetale luate în studiu impune: determinarea substanței uscate și a umidității din plante; determinarea conținutului în metale grele.

5.2.2.1. Rezultatele obținute în urma determinării conținutului în substanță uscată și umiditate a exemplarelor de *Artemisia absinthium* L.:

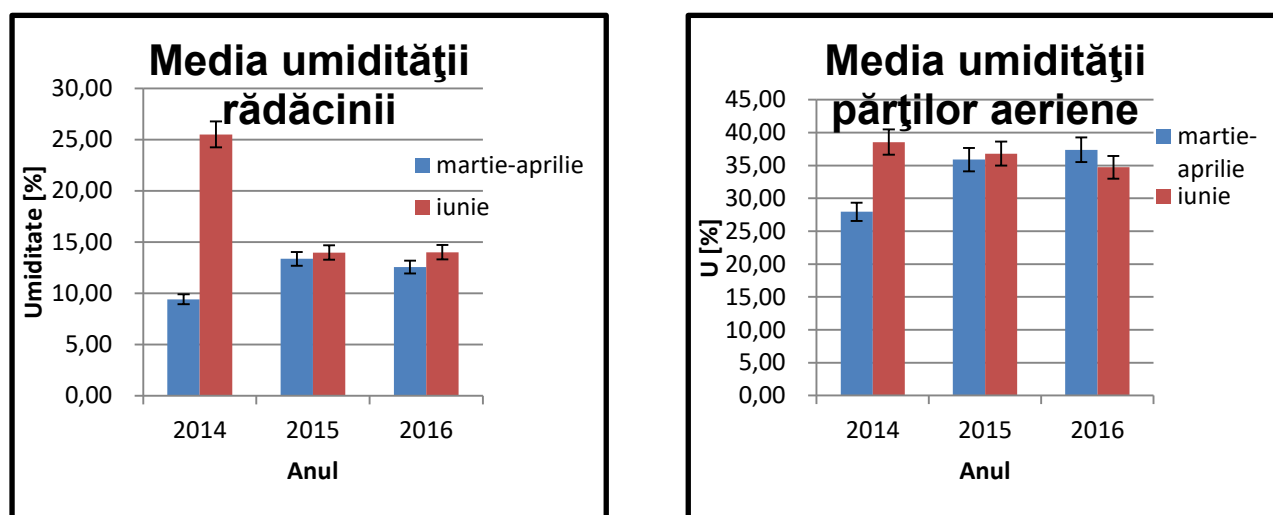


Figura 5.12. Graficul mediei umidității rădăcinilor și a părților aeriene de *Artemisia absinthium* L., pe trei ani , în două anotimpuri

Umiditatea rădăcinilor prelevate primăvara prezintă o uniformitate a rezultatelor pe cei trei ani. Pentru rădăcinile recoltate în luna iunie nu se mai poate discuta de similitudinea valorilor umidității în cei trei ani luați în studiu.

La nivelul părților aeriene se constată pentru perioada de maxim vegetativ valori similare pentru umiditate, respectiv ~35 – 38%. În lunile primăverii a crescut umiditatea de la un an la altul.

5.2.2.2. Rezultatele determinării concentrației metalelor grele în *Artemisia absinthium* L.:

Valorile de referință sunt cele recomandate de **FAO/WHO** în *Codex Alimentarius Commission*, și anume: pentru Cd = 0,05 – 0,4 mg•kg⁻¹; pentru Pb = 0,1 – 0,3 mg•kg⁻¹; pentru Cu = 5 mg•kg⁻¹ [FAO/WHO, 2008].

Fiind investigate plante medicinale s-au luat în calcul și valorile normale stabilite de *European Pharmacopoeia, 6th edition* (*Farmacopeea Europeană, ediția a 6-a*). Acestea sunt: pentru Cd = 0,2 mg•kg⁻¹; pentru Pb = 0,5 mg•kg⁻¹ [Consiliul Europei, 2011].

În *Regulamentul nr. 420/2011* al **Comisiei Europene** sunt stabilite limitele maxime admise doar pentru Pb și Cd. Astfel, în legumele – frunze și în ierburile proaspete, valorile normale sunt de 0,3 mg•kg⁻¹ pentru Pb și 0,2 mg•kg⁻¹ pentru Cd [C.C.E., 2011].

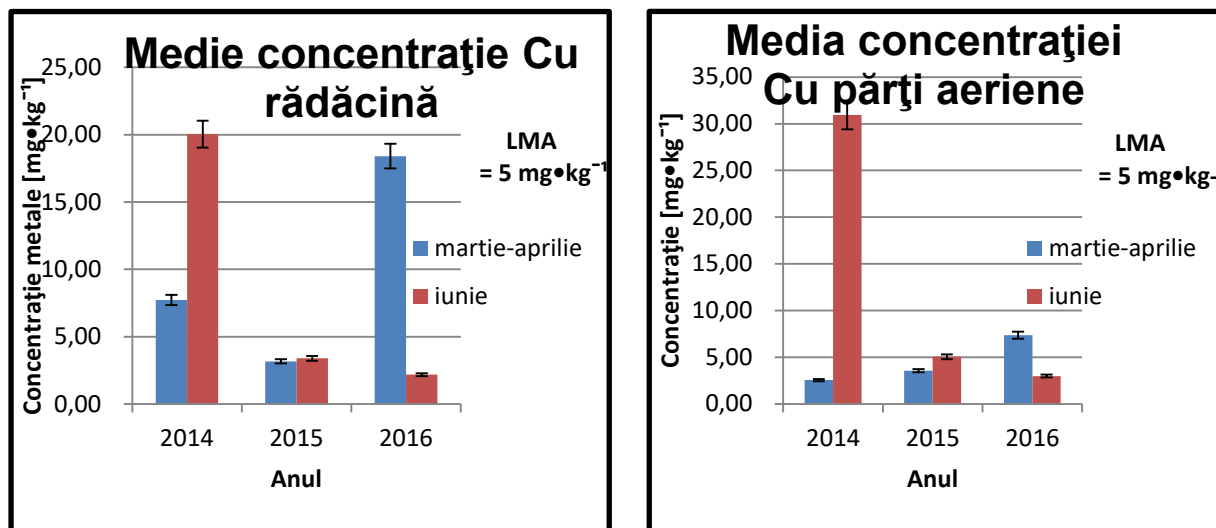


Figura 5.13. Reprezentarea grafică a concentrației Cu în rădăcină și în părți aeriene

Pentru **Cu din rădăcini**, limita maximă admisă este depășită în anul 2014 la peste 50% din probele prelevate în martie și la peste 75% din cele recoltate vara. Maximul este atins în iunie, 2014, de 20 mg•kg⁻¹, urmat de 2016, primăvara. Cu este chiar sub limită în anii 2015 și iunie, 2016. Comparativ cu rezultatele obținute pentru conținutul în Cu al rădăcinilor de salată și de spanac din zona Baia Mare, de 14,6 și respectiv 15,6 mg•kg⁻¹, *Artemisia absinthium* L. investigată în prezentul studiu prezintă concentrații mai ridicate în iunie, 2014 și martie, 2016 [Vaum (Ivasuc), 2011].

O altă plantă medicinală, *Symphytum officinale* (tătăneasa), conține în rădăcină doar 5,3 ppm Cu [Ștef și colab., 2010].

Un sol foarte poluat din Arizona induce o concentrație a Cu în rădăcina ierbii de la 9 – 172 ppm, ceea ce este dublul valorii maxime obținute pentru plantele de pe halda de fosfogips de la Bacău [Eddleman, 2012].

Valorile concentrației **Cu în părțile aeriene** ale *Artemisiei absinthium* L. sunt sub limita maximă admisă în primăvara anului 2014 și a anului 2015. În martie, 2016, 50% dintre probe au valori mai mari decât normalul. Pentru luna iunie s-au măsurat valori mari în 2014, în timp ce pentru 2015, 1/5 din probe depășesc limita admisă. Se poate afirma că pe halda de fosfogips plantele acumulează Cu în concentrație mai mare în părțile aeriene, datorită și depunerilor atmosferice.

Aceasta este comparabilă cu a celei din frunzele de salată și spanac din Baia Mare: 12 – 16,35 mg•kg⁻¹, sau din coronamentul mesteacănului și a carpenului: 5,49 – 6,43 mg•kg⁻¹ [Vaum (Ivasuc), 2011; Lazăr, 2013]. În fructe de pădure crescute pe un sol potențial contaminat, Cu prezintă o medie de 7,37 mg•kg⁻¹ [Goji, 2012].

De asemenea, iarba dintr-o regiune minieră acumulează o cantitate mare de Cu, 5 – 110 ppm [Eddleman, 2012].

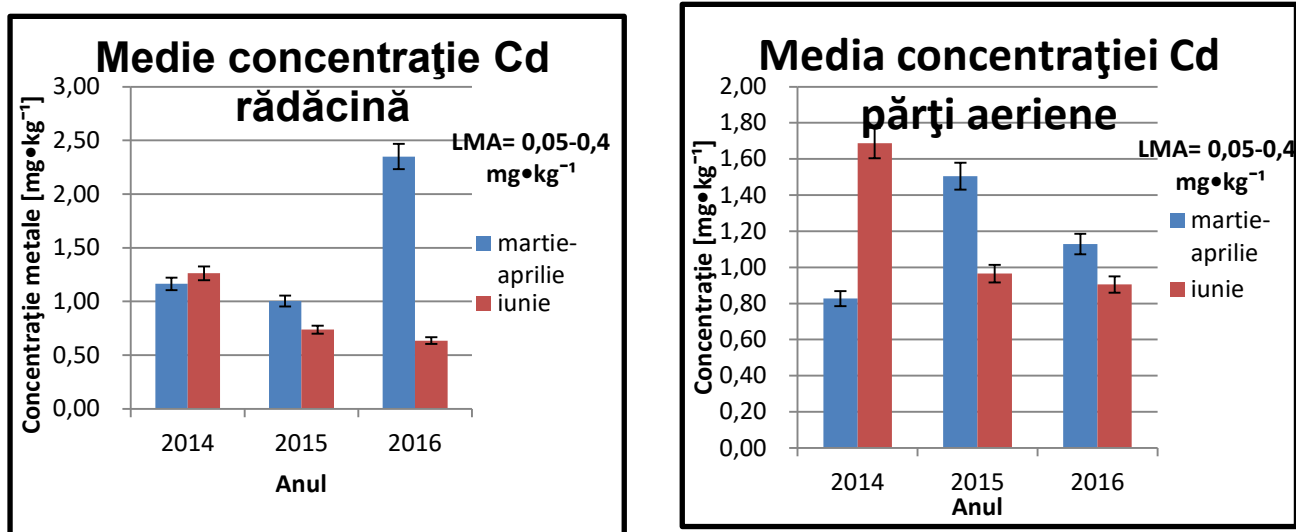


Figura 5.14. Reprezentarea grafică a concentrației Cd în rădăcină și în părți aeriene

Situația este îngrijorătoare pentru concentrația **Cd în rădăcinile** *Artemisiei absinthium* L., care depășește valoarea limită la început vegetativ, în toți cei trei ani. Aceste valori scad totuși de la un an la altul, exceptând 2016 – martie, datorită opririi definitive a activității combinatului chimic.

Concentrația Cd în rădăcinile studiate este dublă față de valoarea maximă aflată în rădăcina de salată (1,017 mg•kg⁻¹) sau de spanac (1,121 mg•kg⁻¹) [Vaum (Ivasuc), 2011].

Un conținut mai ridicat în Cd decât maximul determinat în acest studiu ($4,5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) îl deține rădăcina ierbii dintr-o zonă contaminată din Arizona, $0 - 6 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ [Eddleman, 2012].

Specii vegetale ce se dezvoltă pe malurile râului Siret, care străbate zona limitrofă a municipiului Bacău, acumulează Cd în limite permise: *Phragmites australis* (stuful) – $0,1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ și *Typha latifolia* (papura) – $0,024 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ [Radu, 2015].

Pentru Cd prezent în părțile aeriene, situația este la fel de nedorită. Valoarea maximă a concentrației Cd ($\sim 3,75 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) s-a determinat în luna iunie, 2014.

La *Artemisia herba alba*, colectată în Pakistan, s-a descoperit o valoare de 5,25 ppm pentru concentrația Cd [Aziz et al., 2016].

Specii de plante dezvoltate pe un sol bogat geogenic în Cd înregistrează o cantitate de $2 - 6 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ [Quezada et al., 2015].

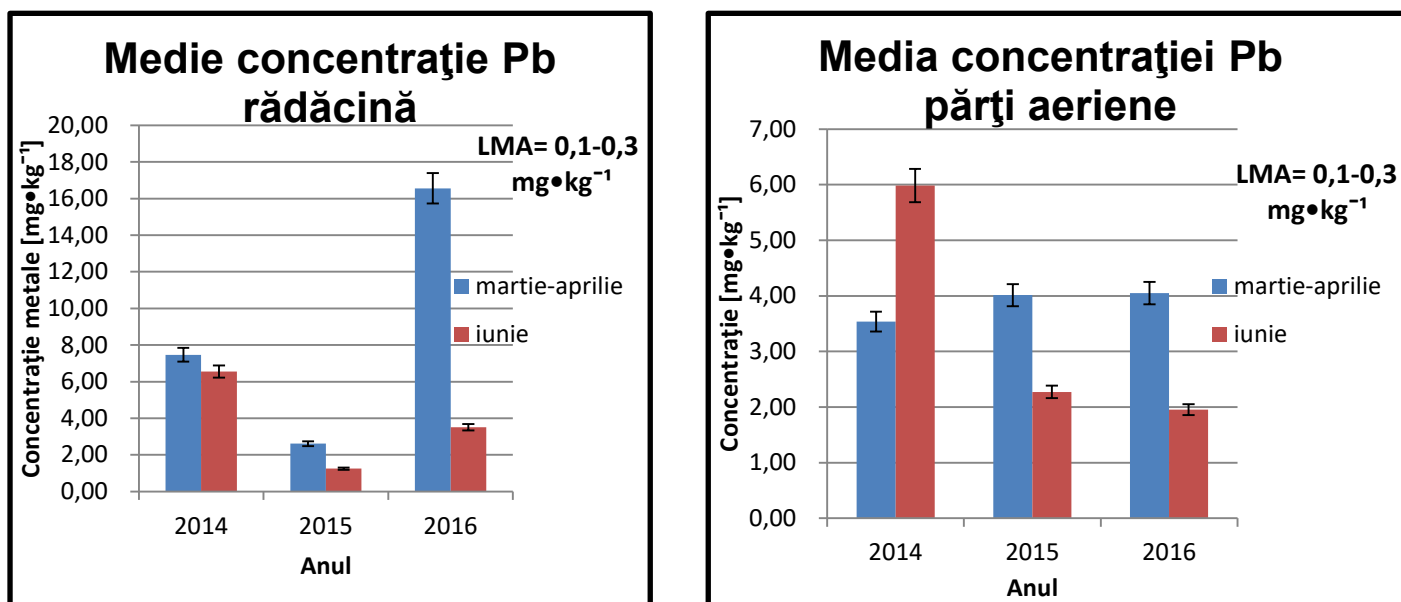


Figura 5.15. Reprezentarea grafică a concentrației Pb în rădăcină și în părți aeriene

Pb depășește limita admisă în toate probele de rădăcini din 2014. Valori mai apropiate de cele normale sunt înregistrate în anul 2015. În luna iunie, concentrația Pb scade, dar nu îndeajuns. Probele control din anii 2014 și 2016 prezintă valori mai mari decât normalul.

Stuful și papura de pe malul Siretului acumulează Pb în cantități mai mari decât limita permisă, dar mult mai mici decât specia studiată: $2,88 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ stuful și $0,399 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ papura [Radu, 2015].

Concentrații mari de Pb se regăsesc în cultura de morcov din Gaza, 22,1 mg•kg⁻¹, valoare mai mare decât media pentru *Artemisia absinthium* L. [Auda et al., 2011].

Rădăcina de *Abelmoschus esculentus* (bama) înmagazinează concentrații mai ridicate de Pb decât *Artemisia absinthium* L. de pe halda de fosfogips Bacău și anume 100,31 – 411,63 ppm [Hung et al., 2014].

Concentrația maximă de **Pb din părți aeriene** s-a determinat în iunie, 2014, ~7,5 mg•kg⁻¹.

Spanacul roșu prezintă un conținut asemănător în Pb, 1,94 – 3,152 mg•kg⁻¹ [Aktaruzzman, 2013]. La fel se poate spune despre părțile aeriene de grâu – 13,1 mg•kg⁻¹ și despre varză – 1,21 mg•kg⁻¹ [Auda et al., 2011].

O concentrație masivă de Pb s-a descoperit în frunzele de iarbă dintr-o zonă minieră - 3 – 63 ppm și în cele de bame – 10,35 – 82,02 ppm [Eddleman, 2012; Hung et al., 2014].

Conținutul mai mare în metale grele al părților aeriene se datorează și depunerilor atmosferice, nu doar absorbției din solul contaminat. Poluarea atmosferică în zona haldei de fosfogips de la Bacău este întreținută de emisiile traficului rutier și feroviar din vecinătate, precum și ale pistei de karting. La aceeași concluzie au ajuns și cercetătorii italieni care au studiat acumularea metalelor grele în plante cultivate în regiunea urbană Bologna, afirmând că influența căilor rutiere și a liniilor de cale ferată crește concentrația contaminanților în materia vegetală [Antisari et al., 2015].

5.2.3. Rezultatele caracterizării biochimice ale *Artemisiei absinthium* L.

Acest aspect ia în considerare reacția de apărare a plantei la condițiile de stress, în cazul nostru fiind vorba de solul contaminat. Se pune în evidență: conținutul în pigmenți asimilatori: clorofila a, b, carotenoizi; conținutul în antioxidanți: total fenoli, flavonoizi.

5.2.3.1. Rezultatele determinărilor pigmenților asimilatori:

Acumularea metalelor grele în materia vegetală analizată se reflectă în reducerea cantității de clorofilă a și b. Mai ales **Cd** induce această scădere [Okem et al., 2015].

Cu poate interfera cu mecanismul biosintezei fotosintetice, schimbând compoziția pigmentilor și a proteinelor membranare. Un conținut scăzut de clorofilă inactivează enzimele și proteinele legate de procesul fotosintezei [Aggarwal, 2011; Kupper et al., 2003].

Se observă din tabelul 5.2. că valoarea medie cea mai ridicată pentru concentrația pigmentilor clorofilieni s-a înregistrat în luna martie, 2014: 32,4980 mg•g⁻¹ pentru clorofila a și 42,6783 mg•g⁻¹ pentru clorofila b. În cei trei ani luați în calcul se observă o valoare mai mare pentru concentrația clorofilelor a și b din lunile martie - aprilie, aceasta scăzând în luna iunie. În aceeași lună, concentrația pigmentilor carotenoizi înregistrează valoarea cea mai scăzută, de 2,7211 mg•g⁻¹.

Tabelul 5.2. Rezultatele determinărilor pigmentilor asimilatori în *Artemisia absinthium* L.:

Perioada	Cl_a [mg•g ⁻¹]	Cl_b [mg•g ⁻¹]	Carotenoizi [mg•g ⁻¹]	Total cl.	Cl.a/Cl.b	Parametrul verde
martie 2014	32,4980	42,6783	2,7211	75,1763	0,9398	41,5931
iunie 2014	21,6508	12,7801	5,1963	34,4309	1,7200	6,5385
aprilie 2015	29,5522	17,9872	5,6925	47,5394	1,85943	8,1679
iunie 2015	22,5724	13,7332	4,9947	36,3057	1,6625	7,6467
aprile 2016	23,5992	15,7752	5,1656	39,3744	1,6871	8,3275
iunie 2016	22,4644	13,3332	4,7740	35,7976	1,6952	7,8186

5.2.3.2. Rezultatele obținute în urma analizei total fenolilor:

Din literatura de specialitate se deduce faptul că poluarea influențează direct proporțional concentrația total fenolilor din plante, în special contaminarea cu elemente metalice [Hussain et al., 2017].

Valorile obținute sunt trecute în tabelul 5.3.

Tabelul 5.3. Media concentrațiilor total fenolilor în *Artemisia absinthium* L.:

Perioada	martie 2014	iunie 2014	aprilie 2015	iunie 2015	aprilie 2016	iunie 2016
Total fenoli [mgGA•g⁻¹]	5,7668	4,6640	4,8526	5,0057	4,5950	4,9592

Concentrația total fenolilor a scăzut în lunile primăverii, cu 15,8% în 2015 și cu 20,32% în 2016. În perioada de maxim vegetativ, concentrația total fenolilor este mai ridicată în anii 2015 și 2016. Valoarea cea mai mare a concentrației total fenolilor se regăsește în luna martie, 2014, respectiv 5,77 mg GA•g⁻¹. Deși activitatea combinatului poluator a fost sistată la mijlocul anului 2014, se observă diferențe mici ale mediei concentrației fenolilor din *Artemisia absinthium* L. în anii 2015 și 2016, fapt care arată existența poluării remanente, la care se adaugă poluarea atmosferică datorată traficului greu desfășurat în apropierea haldei de fosfogips, atât feroviar, cât și rutier.

Concentrații mult mai mari de fenoli totali se întâlnesc în părțile aeriene, flori de *Nepeta bracteata*, plantă medicinală iraniană: 326,28 mg•g⁻¹ [Siddiqui et al., 2017].

Investigații efectuate pentru plante medicinale și aromatice cultivate la noi în țară au scos în evidență valori foarte diferite ale conținutului în fenoli totali, cum ar fi:

- *Rosmarinus officinalis* (rozmarin): 3367,24 mg GA/100 g;
- *Foeniculum vulgare* (fenicul): 1017,29 mg GA/100 g;
- *Anethum graveolens* (mărar): 773,14 mg GA/100 g [Nagy și colaboratorii, 2014].

5.2.3.3. Rezultatele determinării flavonoizilor:

Flavonoizii elimină influența poluanților, concentrația lor fiind direct proporțională cu cantitatea elementului contaminant [Hussain et al., 2017].

Tabelul 5.4. Media concentrațiilor flavonoizilor în *Artemisia absinthium* L.:

Perioada	martie 2014	iunie 2014	aprilie 2015	iunie 2015	aprilie 2016	iunie 2016
Flavonoizi [mgQ•g⁻¹]	5,3378	9,1508	5,2143	9,4823	5,1823	9,6344

(Q = quercitină)

În cei trei ani luați în studiu, concentrația flavonoizilor a crescut semnificativ în perioada de maxim vegetativ, de la 5,1823 – 5,3378 mg Q•g⁻¹ la 9,1508 – 9,6344 mg Q•g⁻¹.

Nu se înregistrează variații semnificative între cei trei ani pentru aceeași perioadă.

Conținut mai crescut în flavonoizi întâlnim la *Merremia borneensis*: 53,28±1,78 mg Q•g⁻¹ [Hossain and Shah, 2015].

Calendula officinalis L. (gălbenele), prelevată de pe un sol bogat în Cu din sudul Serbiei are 0,10 mg Q•g⁻¹ conținut în flavonoide [Velickovic et al, 2014].

Pentru *Urtica dioica* L. s-a calculat o concentrație de 20,29 mg Q•g⁻¹, mult mai crescută față de a materialului vegetal de pe halda de fosfogips Bacău [Kukric, 2012].

5.2.4. Determinarea radioactivității γ în probele de *Artemisia absinthium* L.

Rezultatele obținute nu au fost de fiecare dată edificatoare, deoarece nu exista o cantitate suficientă de probă.

Valorile de referință nu sunt stabilite pentru radiația γ , ci pentru radioanucleizii de interes major, de către **Comitetul Științific al Națiunilor Unite pentru Efectele Radiației Atomice (United Nations Scientific Committee on the Effect of Atomic Radiation = UNSCEAR)**. Câteva valori importante ar fi pentru radioanucleizii următori: ²¹⁴Pb = 0,001 – 0,01 Bq•kg⁻¹; ²²⁶Ra = 0,001 – 0,1 Bq•kg⁻¹; ²³⁵U = 0,001 – 0,1 Bq•kg⁻¹ [UNSCEAR, 2008].

După accidentul nuclear de la Cernobîl s-a stabilit pentru radioizotopii ¹³⁴Cs și ¹³⁷Cs o valoare cumulată a radioactivității de maximum 600 Bq•kg⁻¹ [Ioan (Oprea), 2015].

Am luat în calcul drept limită maximă admisă valoarea de 500 Bq•kg⁻¹, stabilită după dezastrul de la Fukushima [National Health and Nutrition Survey Japan, 2012].

Media radioactivității γ în rădăcină are valori admisibile în anul 2016 și în vara 2015, dar mai mari în aprilie, 2015 și în anul 2014.

Pentru părțile aeriene, valori predominant mai mari se găsesc pe platoul superior al depozitului de fosfogips. În anul 2015 se înregistrează cele mai mici valori în ambele perioade de prelevare, sub limita maximă admisă. Pentru luna iunie, 2016, se calculează, de asemenea, valori minime.

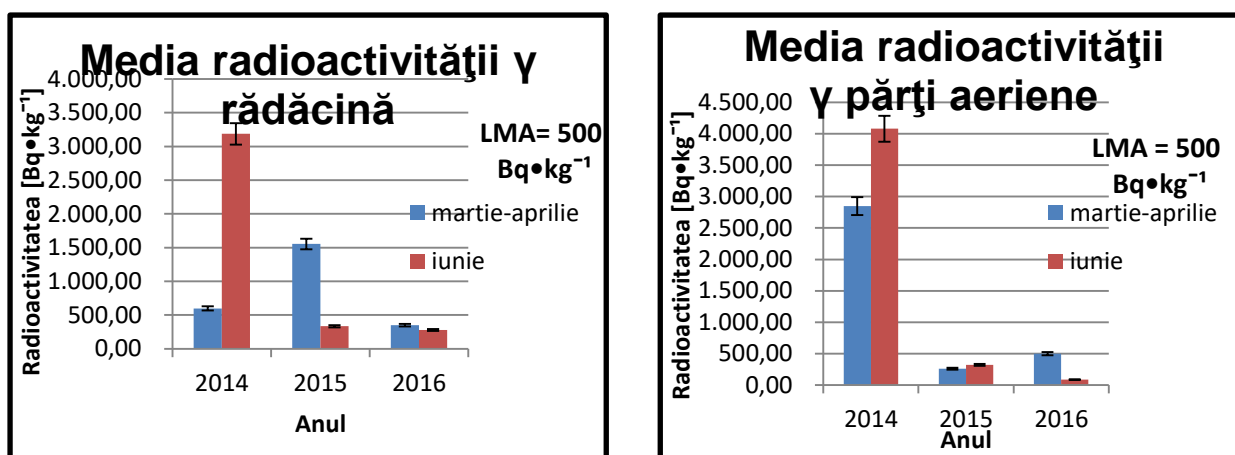


Figura 5.16. Exprimarea grafică a radioactivității γ pentru *Artemisia absinthium* L., în anii 2014 – 2015 – 2016

Dacă se ia în calcul valoarea maximă pentru iradierea materiei vegetale de 600 Bq•kg⁻¹ [Ioan (Oprea), 2015] sau cea de 500 Bq•kg⁻¹ [National Health and Nutrition Survey Japan, 2012], atunci se observă că părțile aeriene au valori mai ridicate ale radioactivității γ în anul 2014, la fel ca și rădăcinile prelevate în iunie, 2014 și aprilie, 2015.

Comparativ cu alte specii de plante medicinale, *Artemisia absinthium* L. are valori mai mici ale radioactivității γ în anul 2016, dar mai mari în anii anteriori. Activitatea specifică a ⁴⁰K, exprimată în [Bq•kg⁻¹], are următoarele valori: la fenicul – 231,5±50,6, cimbru - 587±44,5, mușețel – 883,3±85,8, anason – 498,2±29,7, coriandru – 451,2±34,9, in – 171,1±13 [Najam et al., 2015].

Valori mai mici ale radioactivității față de ale pelinului de pe halda din Bacău se măsoară în ²¹⁰Po și ²¹⁰Pb la urzica prelevată pe un depozit de fosfogips din Polonia. Rădăcina conține 1,21 – 69,09 Bq•kg⁻¹ ²¹⁰Po și 1,20 - 57,54 Bq•kg⁻¹ ²¹⁰Pb, față de 3,09 Bq•kg⁻¹ ²¹⁰Po și 2,73 Bq•kg⁻¹ ²¹⁰Pb în proba control. Părțile aeriene verzi dețin 5,67 – 34,81 Bq•kg⁻¹ ²¹⁰Po și 10,73 - 40,93 Bq•kg⁻¹ ²¹⁰Pb, față de 9,61 Bq•kg⁻¹ ²¹⁰Po și 16,24 Bq•kg⁻¹ ²¹⁰Pb în martor [Olszewski et al., 2016].

5.2.5. Rezultatele măsurătorilor biometrice pentru *Urtica dioica* L.

Lungimea, diametrele și masa exemplarelor de *Urtica dioica* L. – rezultate obținute:

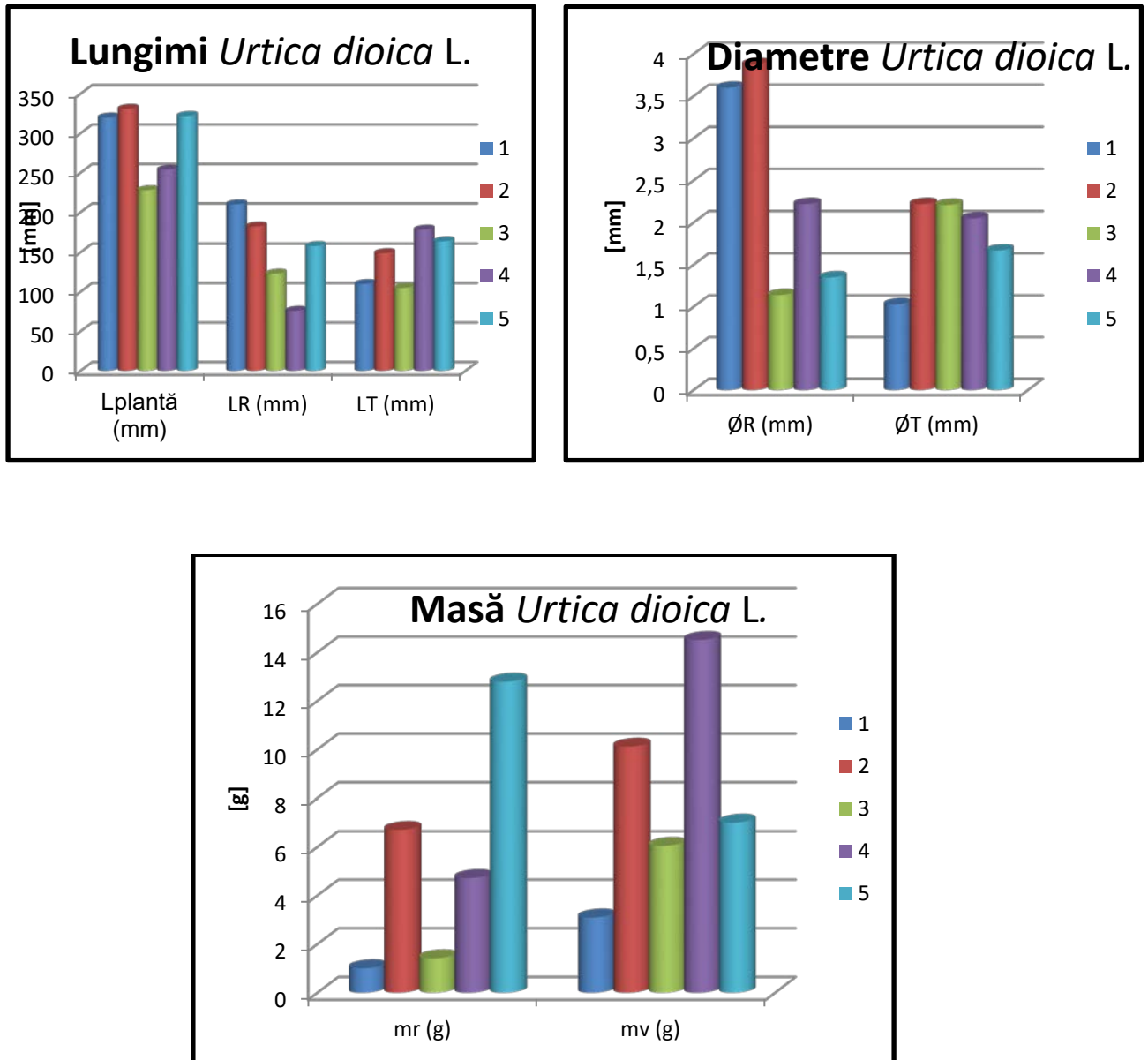


Figura 5.17. Graficele măsurătorilor biometrice pentru *Urtica dioica* L.

S-au folosit următoarele notații:

- Lplantă = lungimea integrală a plantei, LR = lungimea rădăcinii, LT = lungimea tulpinii;
- ØR = diametrul rădăcinii, ØT = diametrul tulpinii;
- mr = masa rădăcinii, mv = masa părților aeriene verzi.

Valorile obținute arată lungimi mai mici pentru probele prelevate pe creasta haldei, 3 și 4. Lungimi mai mari au probele 1 și 2, aparținând pantei de N – NE a haldei și proba martor: peste 100 mm părțile aeriene, între 150 – 200 mm rădăcina.

Valorile rezultate în urma măsurătorilor diametrelor nu urmează un anume clișeu. Pentru rădăcini sunt diametre mai mari pe panta cu vegetație a haldei (3,5 – 3,7 mm), pe când la tulpini, diametre mai mari au exemplarele de pe creastă (1,9 – 2,1 mm) și numai unul de pe pantă (2 mm).

Masa rădăcinii probei martor are valoarea cea mai ridicată, de peste 12 g, iar pentru părțile aeriene, o probă prelevată pe creasta depozitului de fosfogips, 14 g.

5.2.6. Rezultate obținute în urma determinărilor fizico – chimice la *Urtica dioica* L.

Caracteristicile fizico – chimice ale plantei medicinale studiate se referă la: umiditatea și substanța uscată conținută; concentrația metalelor grele.

5.2.6.1. Determinarea umidității – rezultate:

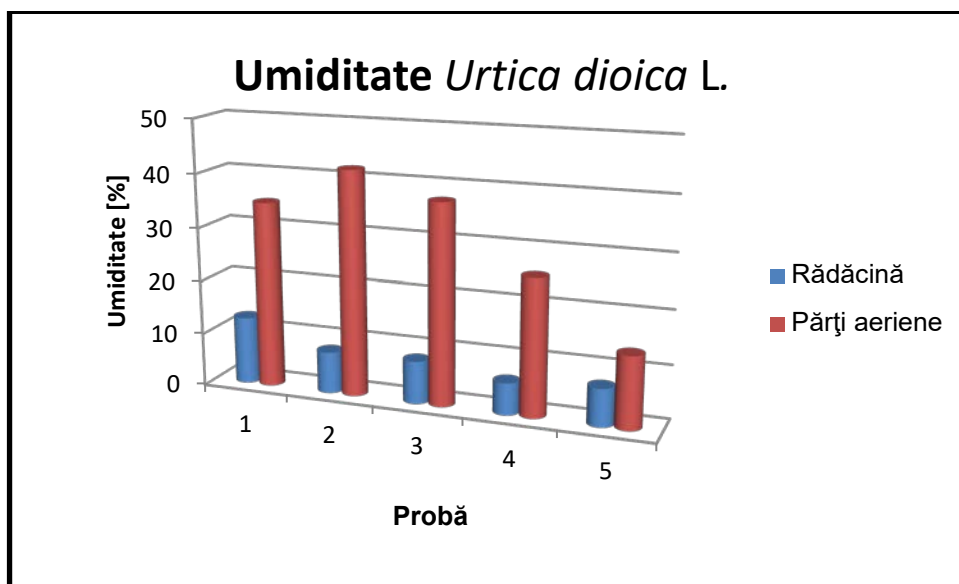


Figura 5.18. Exprimarea grafică a umidității pentru *Urtica dioica* L.

Valoarea cea mai mare pentru umiditatea rădăcinilor i se atribuie probei de pe panta cu vegetație, de 12,7%, iar valoarea cea mai mică, unei probe de pe creasta haldei, 6,03%.

Rezultatele pentru concentrația procentuală a substanței uscate sunt complementare celor pentru umiditate. Pentru părțile aeriene s-a obținut valoarea maximă a umidității la proba 2 de pe panta N - NE, 41,9%, iar cea minimă, la proba martor, 13,56%.

5.2.6.2. Rezultatele determinărilor metalelor grele din *Urtica dioica* L.:

Au fost analizate aceleași trei metale grele (Cu, Cd, Pb) ca și pentru *Artemisia absinthium* L., utilizând aceeași metodă, respectiv spectrometria de absorbție atomică în flacără. Pentru proba 1 – părți aeriene nu a existat o cantitate minimă pentru analiză.

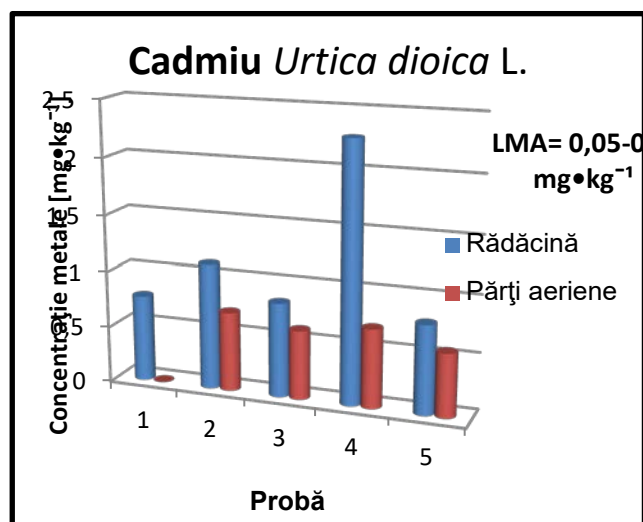
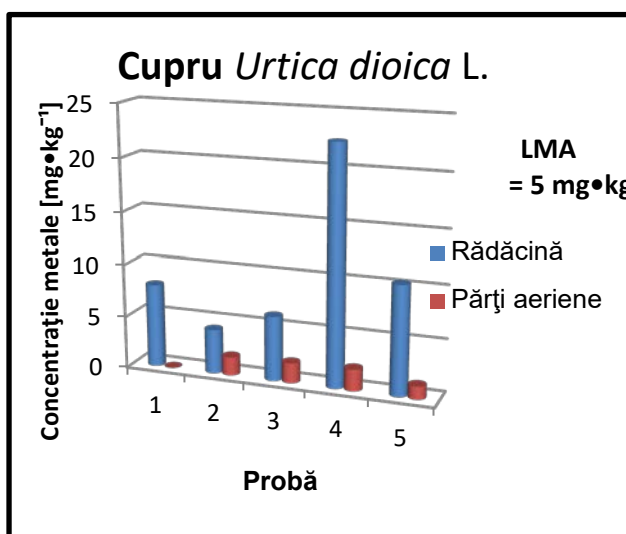
Probele de rădăcini prelevate de pe creasta haldei de fosfogips au o cantitate mai mare de metale grele față de celelalte probe.

Cu nu depășește valoarea maximă admisă de $5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ în proba de rădăcină 2 de pe panta cu vegetație a haldei.

Concentrația cea mai mare de Cu în rădăcină se găsește în proba 4 de pe creasta haldei – $22,471 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Rădăcina control a acumulat un conținut dublu de Cu față de limita permisă. Părțile aeriene au o concentrație mică de Cu, sub 2,5%.

Cd are valoarea limită admisă de $0,05 - 0,4 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, care este depășită de toate probele supuse investigației, rădăcini și părți aeriene. Cea mai mare concentrație în Cd o deține proba 4 – rădăcină de pe haldă, $2,275 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, iar cea mai mică, proba control – părți aeriene – $0,563 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Pb are o concentrație mai ridicată decât cea maximă admisă ($0,1 - 0,3 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) în toate probele analizate, valoarea cea mai mare aflându-se în rădăcina 4 de pe creasta haldei, peste $26,538 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, iar cea mai scăzută în tulpina control – $2,125 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.



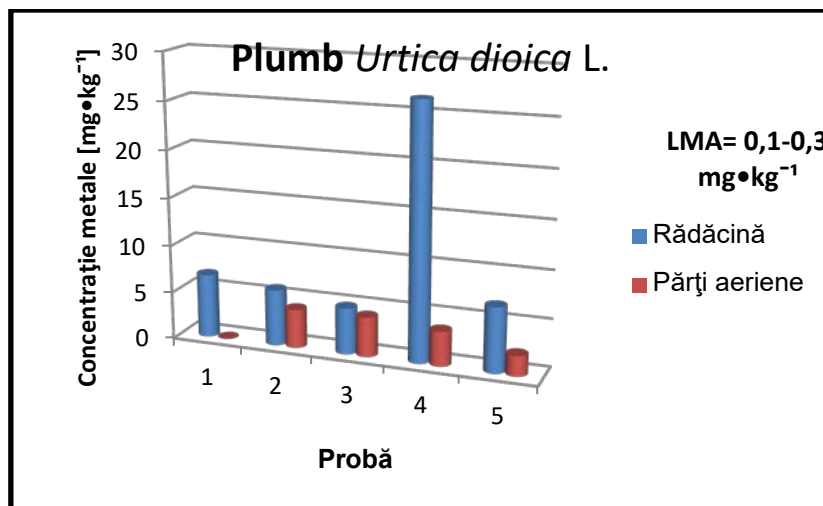


Figura 5.19. Reprezentarea grafică a concentrației metalelor grele *Urtica dioica* L.

5.2.7. Rezultatele determinărilor biochimice efectuate pentru *Urtica dioica* L.

Caracterizarea acestei plante medicinale din punct de vedere biochimic include: prezența pigmentilor asimilatori: clorofilieni și carotenoizi; determinarea compușilor cu caracter antioxidant: flavonoizi și total fenoli.

5.2.7.1. Rezultatele determinării pigmentilor asimilatori:

S-a utilizat metoda spectrofotometrică și au fost determinați cantitativ pigmentii: clorofila a, clorofila b, carotenoizii, iar cu ajutorul acestora s-au calculat: totalul clorofilian, raportul clorofilian și parametrul verde (raportul dintre total clorofilă și carotenoizi).

Conținutul de clorofilă a este mai mare în probele de pe creasta haldei, respectiv proba 3 cu 37,07 mg·g⁻¹ și proba 4 cu 36,15 mg·g⁻¹. Cantitatea maximă de clorofilă b se găsește în proba 2: 29,95 mg·g⁻¹. Pigmentii carotenoizi au o concentrație redusă, valoarea cea mai mare fiind a probei 4: 7,25 mg·g⁻¹.

Raportul clorofilian nu diferă mult între probe (1,12 – 1,59).

Parametrul verde cu valoarea cea mai ridicată aparține probei 2: 64,54.

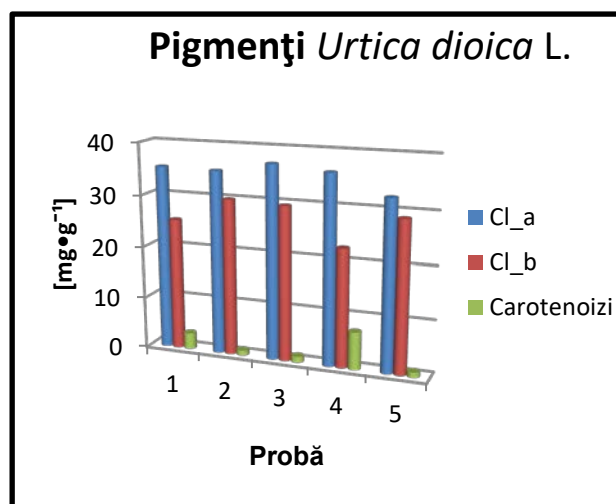


Figura 5.20. Graficele pentru pigmenții prezenți în *Urtica dioica* L.

5.2.7.2. Concentrația compușilor antioxidanți în *Urtica dioica* L.:

Compușii fenolici au o concentrație mai mare în probele martor – 8,78 mg GA•g⁻¹.

În cazul flavonoizilor, cantitatea cea mai mare o regăsim tot în proba martor - 6,01 mg Q•g⁻¹).

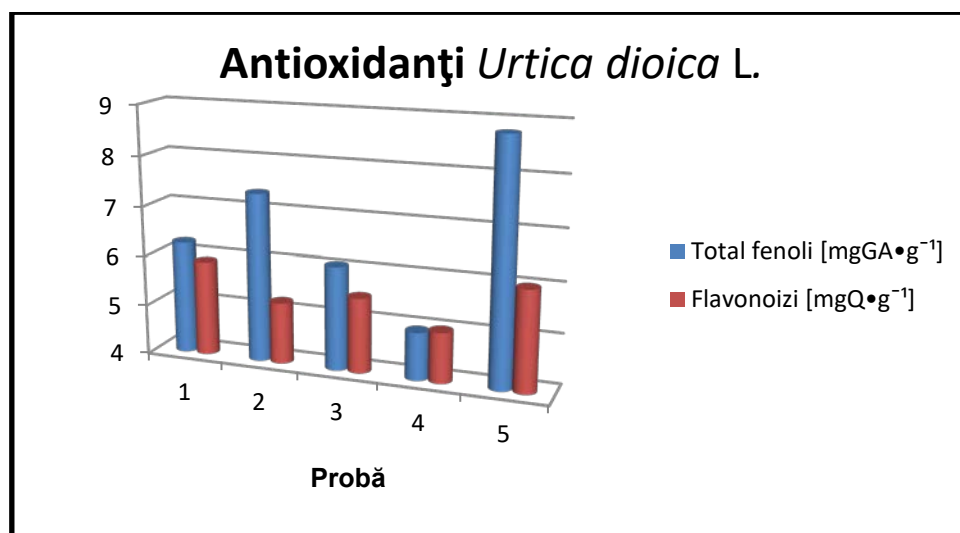


Figura 5.21 . Reprezentarea grafică a fenolilor totali în probele de *Urtica dioica* L.

Probele de *Urtica dioica* L. nu au fost supuse investigării radioactivității γ .

5.3. Rezultatele analizei fenomenului de bioacumulare a contaminanților în materialul vegetal studiat

Plantele medicinale aclimatizate pe halda de fosfogips de la Bacău bioacumulează elemente chimice (metale grele) și radioactive (radionuclizi).

Pentru *Artemisia absinthium* L. s-a scos în evidență fenomenul de bioacumulare și de translocare a Cu, Cd și Pb, precum și a radioactivității γ global. Pentru *Urtica dioica* L. s-a calculat doar factorul de bioacumulare a metalelor grele.

5.3.1. Analiza bioacumulării metalelor grele la nivelul rădăcinii de *Artemisia absinthium* L.:

Acest fenomen s-a exprimat prin calcularea *factorului de bioacumulare*, care reprezintă raportul între concentrația compusului contaminant din materialul vegetal și cea din proba de sol aferentă.

Bioacumularea **Cu** în rădăcini este redată prin factorul de bioacumulare, care este mai mare în anul 2015, mai ales la probe recoltate primăvara, la baza haldei de fosfogips. Vara, valoarea factorului de bioacumulare scade, cu un maxim de 35,99, atins în 2014. Cele mai mici valori ale FB le dețin probele prelevate în anul 2016, datorită scăderii gradului de poluare remanentă cu metale grele.

O valoare apropiată de cele obținute pentru FB din 2016 este cea a bioacumulării Cu în rădăcina ierbii din Arizona, ~1,07 [Eddleman, 2012].

Valori foarte mici ale FB a Cu s-au calculat pentru rădăcini de salată și de spanac din zona Baia – Mare: 0,004 și 0,07 [Vaum (Ivasuc), 2011].

Pentru **Cd** avem valori mai ridicate ale factorului de bioacumulare la rădăcinile de pe haldă. Valorile bioacumulării din timpul verii sunt mai reduse, exceptând anul 2014. Prezența Cd peste cantitatea maximă admisă duce la modificări ale biomasei, implicit la reducerea dimensiunilor rădăcinilor [Okem et al., 2015]. *rădăcina Artemisiei absinthium* L.

În zona poluată a municipiului Baia Mare, bioacumularea Cd are FB = 0,13 pentru rădăcina salatei și FB = 0,14 pentru cea a spanacului, valori apropiate de cele din iunie, 2016 [Vaum (Ivasuc), 2011].

Pb are factor de bioacumulare de maxim 5,63, în primăvara 2016, iar vara, 2,54, în anul 2014.

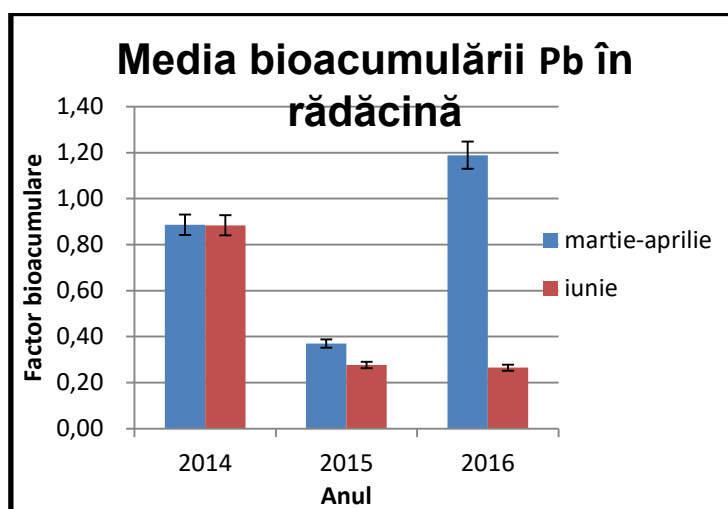
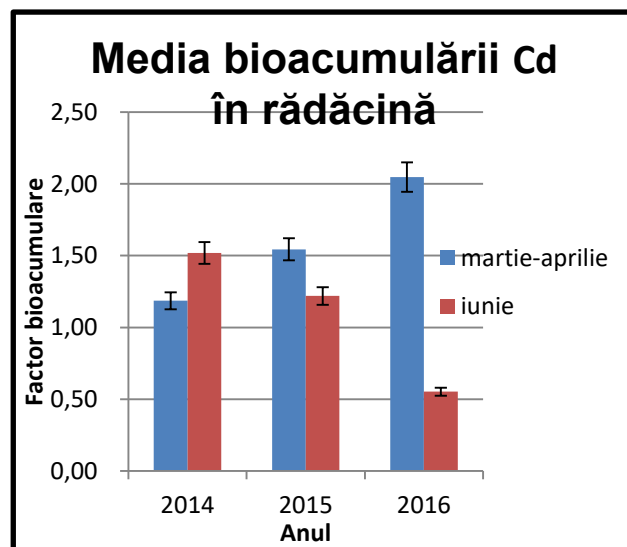
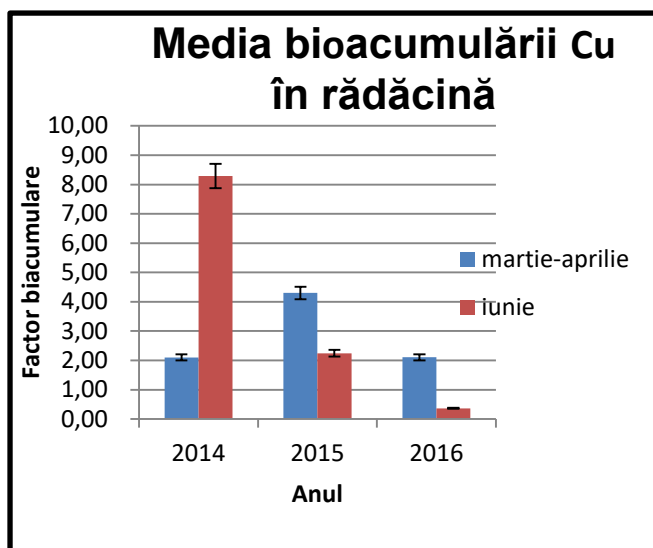


Figura 5.22. Reprezentarea grafică a factorului de bioacumulare a Cu, Cd și Pb în

Rădăcina salatei are FB pentru Pb de 0,068, iar a spanacului, 0,089, în regiunea Baia Mare, ceea ce concordă cu valorile din aprilie, 2015 și 2016 [Vaum (Ivasuc), 2011].

Un FB mult mai crescut s-a determinat pentru morcov – 3,68 și pentru bulbul de ceapă – 16,55 în plantații din Gaza [Auda, 2011].

Media factorului de bioacumulare a metalelor grele în rădăcinile studiate este mai mare pentru Cu, apoi pentru Cd și Pb. Exceptând media factorului de bioacumulare pentru Cu din vara 2014, toate valorile au scăzut în perioada de maxim vegetativ de la un an la altul.

5.3.2. Rezultatele bioacumulării metalelor grele la nivelul părților aeriene de *Artemisia absinthium* L.:

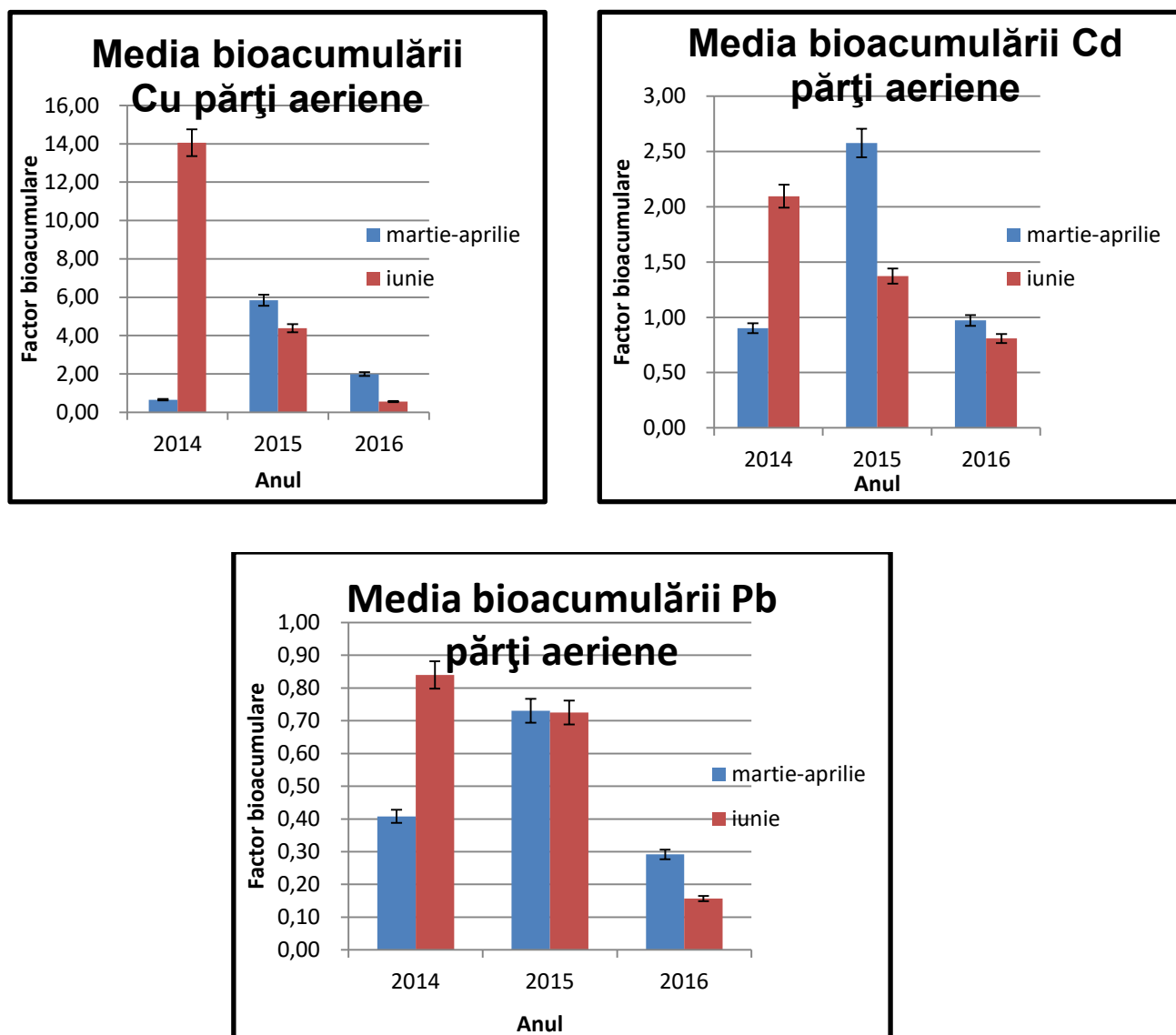


Figura 5.23. Reprezentarea grafică a factorului de bioacumulare a Cu în rădăcina *Artemisiei absinthium* L.

Bioacumularea metalelor grele în părțile aeriene este mai crescută. La fel se prezintă și fenomenul de bioacumulare a contaminanților în *Artemisia selengensis* (pelinul chinezesc), unde FB este mai mare la nivelul frunzelor, urmat de cel al tulpinilor și apoi al rădăcinilor [Xu Cui et al., 2015].

Astfel, la **Cu** avem valori mari pentru începutul vegetativ în anul 2015, cu un maxim al FB de 81,79, iar pentru vară, în 2014, cu un maxim de 61,36.

Stuful și papura bioacumulează Cu din zonele limitrofe râului Siret cu un FB de 0,032 și respectiv de 0,13, valori caracteristice anului 2016 [Radu, 2015].

Frunze de salată și de spanac recoltate din zona poluată Baia Mare dețin un FB scăzut, de 0,05 și, respectiv, 0,07 [Vaum (Ivasuc), 2011].

Cd se bioacumulează în părțile aeriene prelevate primăvara, mai ales în 2015, iar vara, în anul 2014. Mediile sunt cuprinse între 0,75 și 2,50.

Într-o regiune cu grad mare de poluare, Copșa Mică, specii de fructe de pădure acumulează Cd cu un FB mult mai scăzut, de 0,16 [Goji, 2012].

Specii de plante prelevate de pe un sol bogat în Cd au calculat un FB de 1,31, ce se poate încadra în mediile rezultate în prezentul studiu [Quezada et al., 2015].

Pentru bioacumularea **Pb**, mediile sunt cuprinse între 0,15 și 0,85.

În regiunea Chernihiv, Ucraina, s-au analizat specii de plante medicinale din punctul de vedere al bioacumulării metalelor grele și s-au calculat următorii indici de bioacumulare:

- *Hypericum perforatum* L. (sunătoarea): FB Cu = 1,48; FB Cd = 0,014; FB Pb = 3,75;
- *Tillia cordata* Mill. (teiul): FB Cu = 0,35; FB Cd = 0,16; FB Pb = 0,15;
- *Matricaria chamomilla* L. (mușetelul): FB Cu = 0,16; FB Cd = 0; FB Pb = 0,32;
- *Rosa canina* L. (măceșul): FB Cu = 1,56; FB Cd = 0,11; FB Pb = 0,26;
- *Tanacetum vulgare* L. (vetrice): FB Cu = 1,63; FB Cd = 0,29; FB Pb = 4,09 [Buialska et al., 2015].

5.3.3. Rezultatele bioacumulării radioactivității γ în rădăcinile *Artemisiae absinthium* L.:

Factorul de bioacumulare pentru radioactivitate s-a calculat în funcție de cele două adâncimi de prelevare a probelor de sol, respectiv γ_1 pentru 0 – 20 cm și γ_2 pentru 20 – 30 cm. Reprezintă raportul radioactivității din plantă și cea din sol.

Pentru martie, 2014, nu s-a calculat radioactivitatea γ la probele de rădăcini prelevate de la adâncimea de 0 – 20 cm.

Media bioacumulării radioactivității γ_1 și γ_2 este mult mai ridicată pentru anul 2014 față de următorii ani, aceasta și prin prisma faptului că întreprinderea poluatoare a mai funcționat câteva luni.

Calculând FB pentru ^{210}Po în rădăcinile urzicii recoltate de pe o haldă de fosfogips din Polonia se obține 0,26, iar pentru ^{210}Pb , 0,21, valori asemănătoare cu cele atribuite anului 2016 în prezentul studiu.

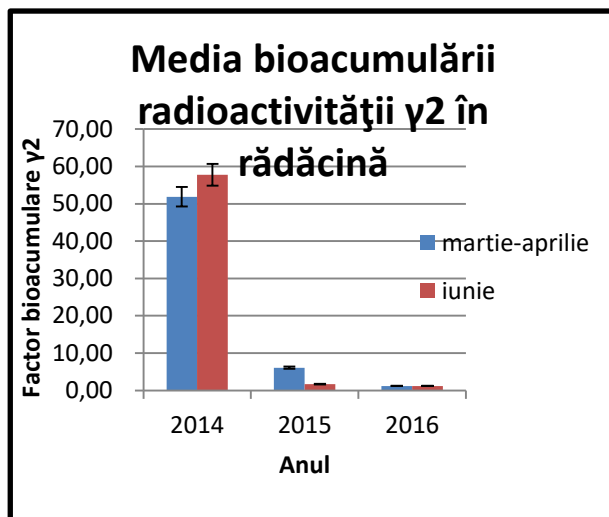
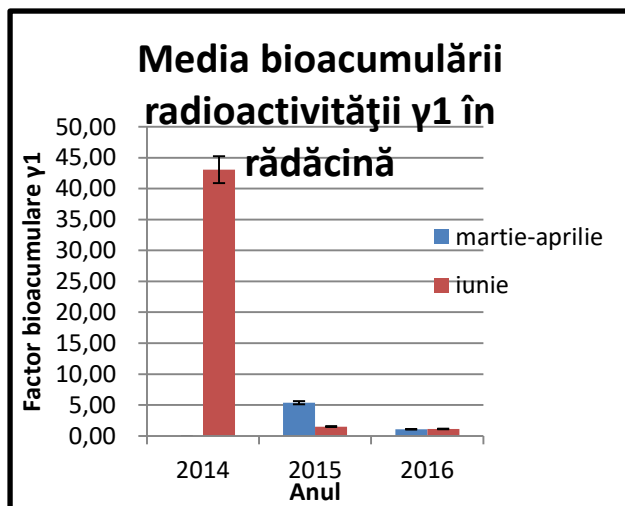


Figura 5.24. Reprezentarea grafică a bioacumulării radioactivității γ în rădăcina Artemisiei absinthium L.

5.3.4. Rezultatele bioacumulării radioactivității γ în părțile aeriene ale *Artemisiei absinthium L.*:

Pentru părțile aeriene se adaugă și bioacumularea radioactivității pe cale atmosferică la cea din solul contaminat.

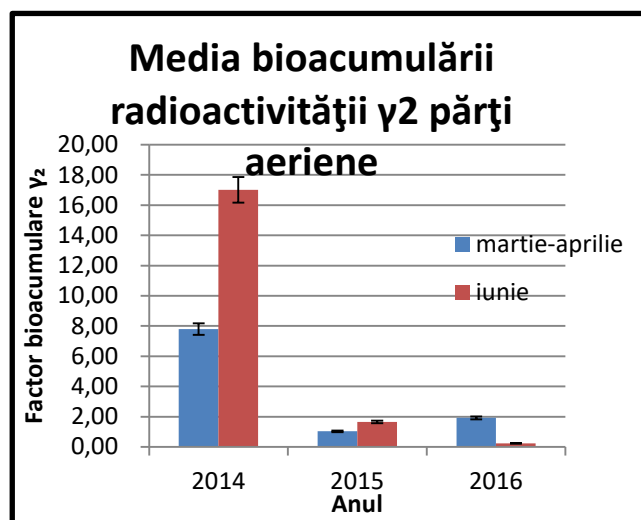
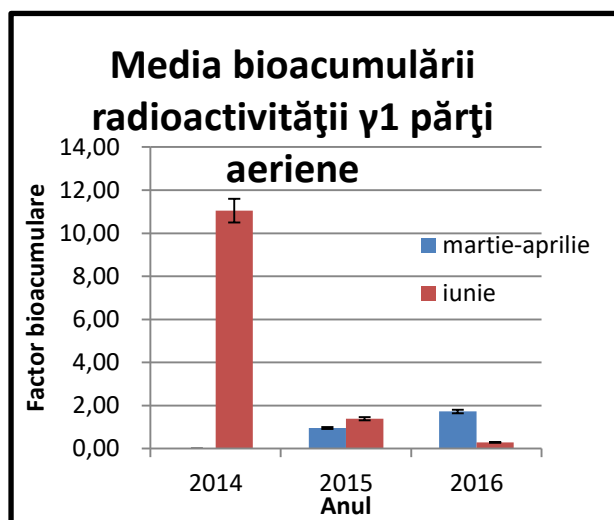


Figura 5.25. Reprezentarea grafică a bioacumulării radioactivității γ la nivelul părților aeriene de Artemisia absinthium L.

Nu s-a putut calcula FB γ_1 pentru martie, 2014, din lipsa unei cantități adecvate de probe de sol.

Valori mai ridicate pentru FB $\gamma 1$ la început vegetativ sunt în anul 2016, iar în luna iunie, în anul 2014. FB $\gamma 2$ înregistrează valori mai mari în 2014 pentru ambele perioade investigate.

Pentru urzica prelevată de pe o haldă de fosfogips poloneză s-a calculat FB pentru ^{210}Po la nivelul părților aeriene egal cu 0,13 și FB pentru ^{210}Pb egal cu 0,14, valori care se corelează cu cele calculate în luna iunie, 2016, pentru $\gamma 1$ și $\gamma 2$.

5.3.5. Rezultatele bioacumulării metalelor grele în *Urtica dioica* L.:

Probele de urzică au fost prelevate doar în luna martie, 2014. Proba martor este notată cu 5. Metalele grele investigate au fost Cu, Cd și Pb.

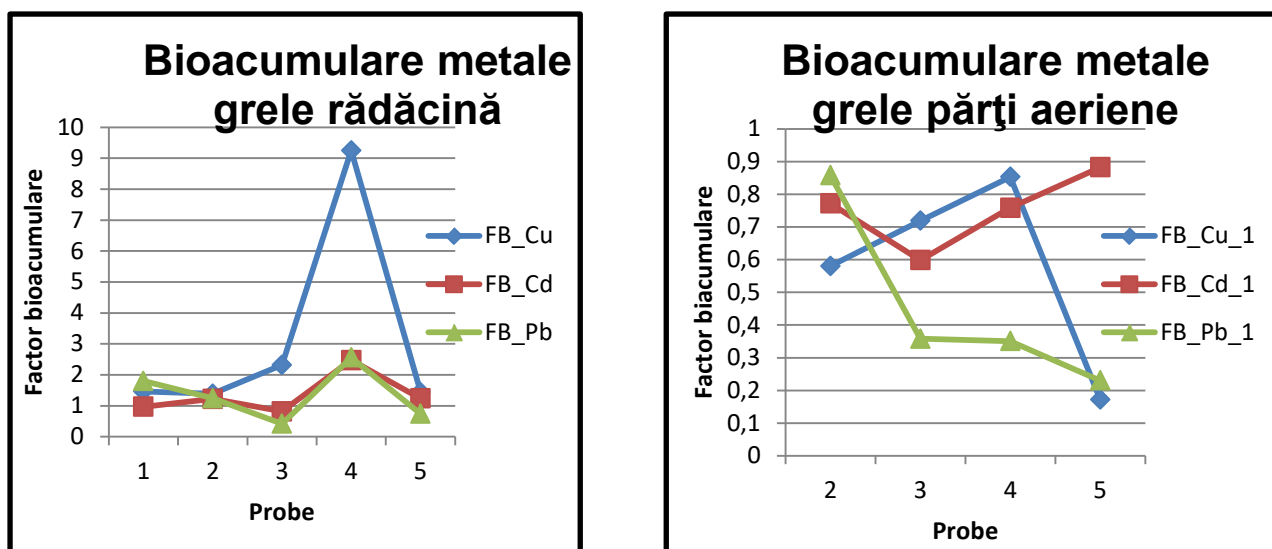


Figura 5.26. Graficul FB a metalelor grele în *Urtica dioica* L.

Pentru **Cu** din rădăcini se observă un maxim al factorului de bioacumulare la proba 4, 9,25, iar valoarea cea mai mică pentru proba 1 și control. **Cd** are factorul de bioacumulare cel mai ridicat la proba 4 - 2,47. La **Pb** avem valoarea cea mai mare pentru factorul de bioacumulare din rădăcină tot la proba 4 – 2,56.

Pentru părți aeriene, o cantitate suficientă de probă s-a obținut doar pentru probele 2, 3 și 4 și pentru controlul 5. Se observă existența unui factor de bioacumulare subunitar pentru cele trei metale grele investigate. **Cd** are un factor de bioacumulare mai ridicat pentru proba martor, 0,9. Pentru **Cu**, valoarea cea mai mare este în proba 4, iar pentru **Pb**, în proba 1.

5.4. Rezultatele bioconcentrării contaminanților în materialul vegetal studiat

Fenomenul de bioconcentrare se cuantifică prin *factorul de bioconcentrare, FBC*:

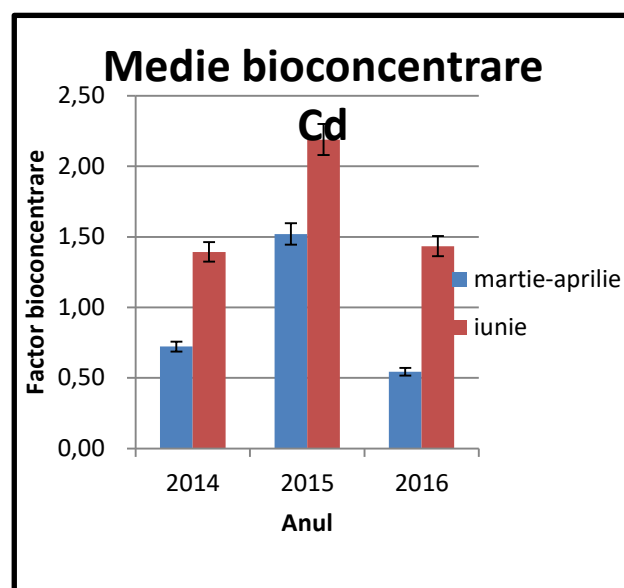
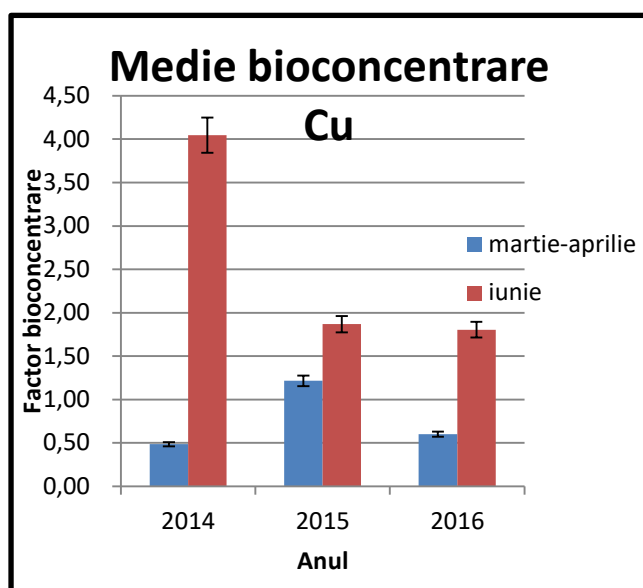
$$FBC = \frac{[\text{contaminant}]_{PA}}{[\text{contaminant}]_R} \quad (14)$$

unde: - $[\text{contaminant}]_{PA}$ = concentrația contaminantului în părțile aeriene;

- $[\text{contaminant}]_R$ = concentrația contaminantului în rădăcină.

Pentru speciile vegetale terestre se poate transpune acest fenomen, referindu-ne la cele două părți componente distincte ale unei plante: rădăcina și părțile aeriene.

5.4.1. Bioconcentrarea metalelor grele în *Artemisia absinthium* L.:



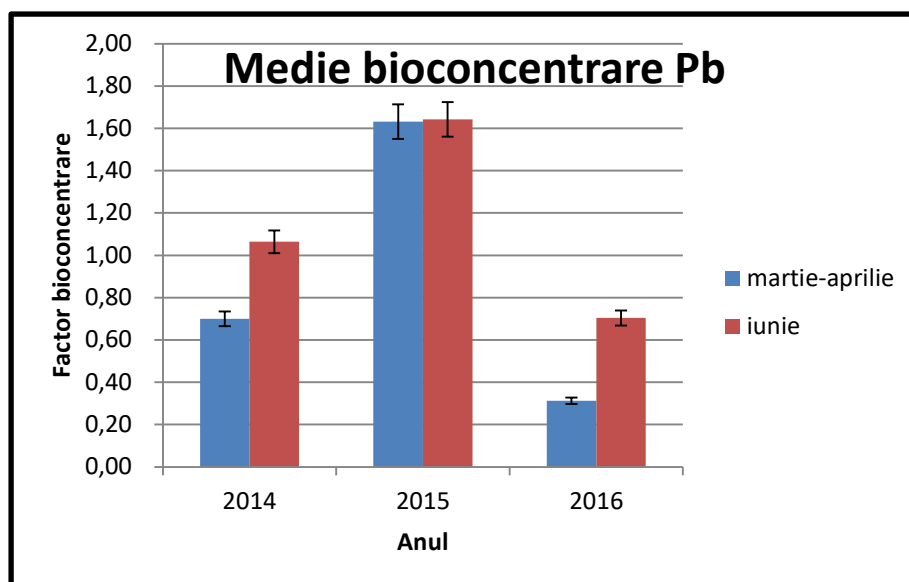


Figura 5.27. Reprezentarea grafică a bioconcentrării Cu, Cd, Pb în Artemisia absinthium L.

Factorul de bioconcentrare are valori mai mari pentru **Cu** în primăvara anului 2015. Media FBC pentru Cu este sensibil egală în martie, 2014 și 2016, dublându-se în primăvara anului 2015. În luna iunie, FBC scade de la un maxim de 4,05 în 2014, la jumătate în anii următori.

FBC pentru **Cd** este mai ridicat în anul 2015, în ambele perioade de vegetație.

Pentru **Pb** avem valori mai mari ale FBC în anul 2015. Valorile medii ale FBC sunt mai mari pentru ambele perioade ale anului 2015. Cele mai scăzute sunt calculate în 2016.

În peste 50% din cazuri, fenomenul de bioconcentrare este mai pregnant în perioada de maxim vegetativ.

5.4.2. Rezultatele bioconcentrării radioactivității γ în Artemisia absinthium L.:

Bioconcentrarea radioactivității γ se traduce prin *factorul de bioconcentrare γ , FBC γ* , care se calculează raportând radioactivitatea din părțile aeriene la cea din rădăcină.

La începutul perioadei vegetative se constată un grad mai scăzut al bioconcentrării radioactivității. Anul 2015 înregistrează multe valori nule pentru FBC γ . Bioconcentrarea radioactivității a scăzut de la un an la altul. În primăvara anului 2015 scade la 1/10, iar vara la 1/4,5 față de anul anterior. Pentru luna aprilie, 2016, avem o valoare mai ridicată față de 2015. În vara anului 2016 se constată o valoare a bioconcentrării radioactivității γ sub 1.

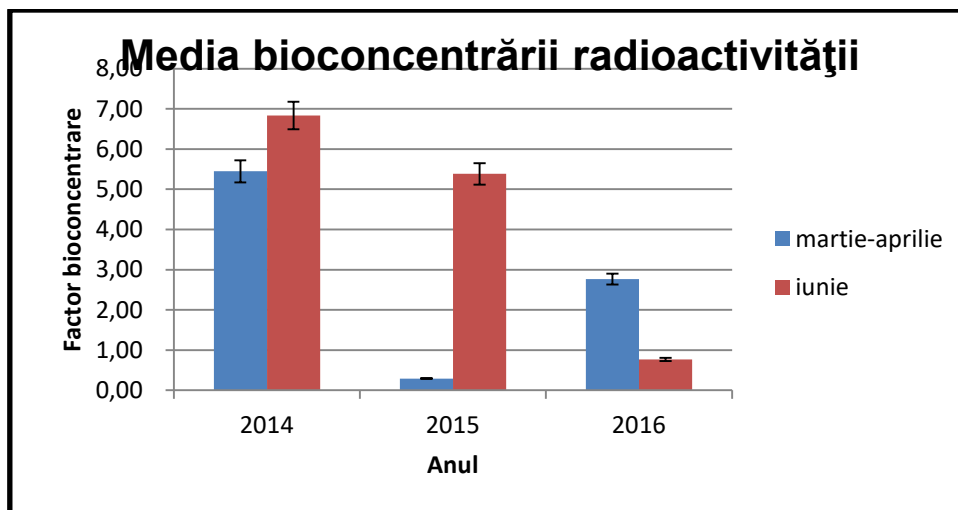


Figura 5.28. Reprezentarea grafică a bioconcentrării radioactivității γ pentru Artemisia absinthium L.

5.4.3. Rezultatele bioconcentrării metalelor grele în *Urtica dioica* L.:

Factorul de bioconcentrare s-a putut calcula numai pentru probele 2, 3, 4 și controlul 5. Se observă că valoarea cea mai mică o deține proba 4 în ceea ce privește bioconcentrarea metalelor grele luate în studiu. FBC pentru Cu este mai ridicat în proba 2 – 0,42, pentru Cd în proba 3 – 0,73 și pentru Pb tot în proba 3 – 0,86.

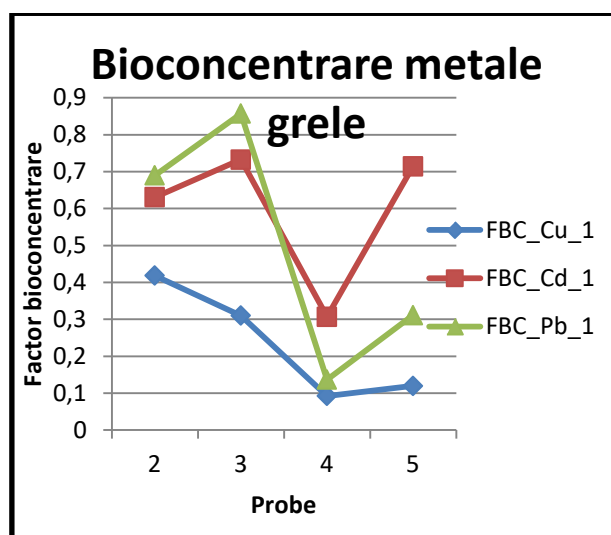


Figura 5.29. Graficul bioconcentrării metalelor grele în Urtica dioica L.

5.5. Concluzii asupra rezultatelor obținute în urma efectuării experimentelor

În acest studiu s-au analizat două categorii de materiale: sol și material vegetal. Prelevarea probelor s-a realizat la nivelul haldei de fosfogips din Bacău, zonă considerată contaminată, iar pentru control a fost vizat un teren nepoluat. Ambele tipuri de probe au fost recoltate din aceleași puncte.

Solul a fost supus unor experimente de laborator care au urmărit determinări fizico – chimice și radioactive. Caracterizarea solului din punct de vedere fizico – chimic a inclus: umiditatea și conținutul în substanță uscată, pH-ul, conductivitatea electrică și prezența metalelor grele. Contaminarea radioactivă a fost pusă în evidență prin măsurarea radioactivității γ globale.

Rezultatele experimentelor pentru sol au fost rezumate după cum urmează:

- ⇒ Umiditatea are valori mai reduse în probele prelevate pe creasta haldei, cu un conținut mai mare în fosfogips.
- ⇒ pH-ul indică un caracter acid sau slab acid al solului depozitului de fosfogips și un caracter neutru sau slab alcalin al celui din zona nepoluată.
- ⇒ O conductivitate electrică a solului mai scăzută întâlnim la probele martor, în rest variațiile sunt ne semnificative.
- ⇒ Metalele grele investigate sunt Cu, Cd și Pb. Valorile obținute le-au depășit pe cele maxim admise de forurile avizate în cazul probelor de pe haldă, mai ales în ceea ce privește Cd.
- ⇒ Radioactivitatea γ depășește valorile normale la unele probe prelevate pe creasta depozitului de fosfogips.

Materialul vegetal a fost constituit din două plante medicinale: *Artemisia absinthium* L. (pelinul) și *Urtica dioica* L. (urzica). Probele s-au recoltat în întregime, rădăcină și părți aeriene. Acestea au fost caracterizate din punct de vedere biometric, fizico – chimic, biochimic și radioactiv.

Caracteristicile biometrice fac referiri la dimensiunile, masa și aria foliară a exemplarelor. Dimensiunile urmărite au fost: lungimile rădăcinilor și ale părților aeriene, diametrele rădăcinilor și ale tulpinilor. Masa a fost determinată separat pentru cele două părți morfologice componente ale plantei. Aria foliară a vizat doar frunzele de *Artemisia absinthium* L.

Proprietățile fizico – chimice ale materialului verde au fost evidențiate prin determinarea umidității și a conținutului de substanță uscată, precum și prin cuantificarea metalelor grele (Cu, Cd și Pb). Procedurile au fost executate pe ambele segmente morfologice.

Caracterizarea biochimică a celor două plante medicinale s-a realizat doar pentru părți aeriene verzi, tulpini și frunze, rezumându-se la prezența pigmentilor asimilatori și a antioxidanților.

Radioactivitatea γ globală s-a măsurat atât la nivelul rădăcinii, cât și la cel al părților aeriene.

Rezultatele obținute în urma experimentelor pe material vegetal sunt schițate după cum urmează:

- ⇒ Valorile biometrice ale mostrelor vegetale nu urmează un clișeu anume, legat de punctele de prelevare, dar putem spune că rădăcinile sunt mai dezvoltate primăvara, iar părțile aeriene, vara.
- ⇒ Umiditatea și procentul de substanță uscată s-au analizat separat pentru rădăcini și pentru părțile aeriene. Valorile umidității au fost mai crescute în lunile martie – aprilie și au scăzut în luna iunie, datorită deshidratării prin expunerea la temperaturi atmosferice mai ridicate.

Determinarea concentrației metalelor grele din materialul vegetal arată valori peste limita maximă admisă pentru probele prelevate pe halda de fosfogips, dar la Pb și în unele probe martor. Valorile conținutului de Pb la exemplarele prelevate pe panta nord – nord-estică sunt influențate și de emisiile datorate pistei de karting din vecinătate, precum și a traficului greu ce se desfășoară pe șoseaua limitrofă.

- ⇒ Pigmenții asimilatori analizați la plantele medicinale studiate sunt: clorofila a, b și carotenoizii. Aceștia au scăzut în concentrație în perioada de început vegetativ a anilor 2015 și 2016 față de 2014, când combinatul chimic poluator mai funcționa. Este posibil ca materia vegetală aflată în condiții de stress să fie nevoită să producă mai multă clorofilă, în vederea desfășurării fotosintezei.

În perioada de maxim vegetativ, această concentrație este aproximativ constantă în cei trei ani luați în calcul și sensibil

mai scăzută. Pe perioada verii, începe fenomenul de veștejire al speciilor vegetale, prin deshidratarea cauzată de temperaturile mai ridicate. Astfel, plantele nu mai sunt în totalitate verzi, pigmentii clorofilieni reducându-se cantitativ.

⇒ Antioxidanții studiați au fost flavonoizii și total fenolii. În martie, 2014, s-a determinat valoarea cea mai ridicată a concentrației de fenoli totali, probabil din cauza reacției de apărare a plantelor la un stress mai susținut, întreprinderea fiind încă în activitate. Referitor la flavonoizi, cantitatea acestora crește în perioada de maxim vegetativ. Flavonoizii au rol și în determinarea culorii florilor. Pentru a putea susține procesul de înflorire, în urma căruia rezultă flori de culoare galbenă, este probabil ca *Artemisia absinthium* L. să posede o cantitate mai mare din acești antioxidanți.

⇒ Referitor la radioactivitatea γ măsurată în probele vegetale putem spune că au existat valori mai ridicate în primul an studiat, 2014, pentru platoul superior al haldei.

Fenomenul de bioacumulare a fost descris pentru rădăcini și pentru părți aeriene în raport cu solul aferent, prin intermediul factorului de bioacumulare, FB. S-a calculat acest factor pentru metalele grele și pentru radioactivitatea γ .

⇒ Metalele grele s-au asimilat diferit în cei trei ani studiați. Per total ar exista o bioacumulare mai intensă în anul 2014, când a mai funcționat câteva luni întreprinderea poluatoare.

⇒ Radioactivitatea γ înregistrează o scădere a fenomenului de bioacumulare de la un an la altul.

Factorul de bioconcentrare, FBC, descrie fenomenul de bioconcentrare a contaminanților din părțile aeriene versus rădăcini.

⇒ Bioconcentrarea metalelor grele este mai importantă în anul 2016 pentru Cu, iar în 2015, pentru Pb și Cd.

⇒ Bioconcentrarea radioactivității γ s-a redus de la un an la altul.

5.6. Analiza statistică descriptivă a parametrilor probelor investigate

Această etapă evidențiază rezultatele obținute în urma determinărilor fizico – chimice și radioactive pentru probele de sol și a celor fizico – chimice, biometrice, biochimice și radioactive pentru mostrele de material vegetal, *Artemisia absinthium* L. S-a calculat deviația standard a parametrilor obținuți în cei trei ani de derulare a studiului.

Tabelul 5.5. Analiza statistică descriptivă a parametrilor fizico – chimici pentru sol:

Detalii	Minim			Maxim			Mediu			Deviația standard			Control		
	2014	2015	2016	2014	2015	2016	2014	2015	2016	2014	2015	2016	2014	2015	2016
Umiditate [%] 0-20 cm	0,000	0,134	1,460	10,678	13,230	11,240	1,597	2,934	5,428	1,872	3,072	2,603	2,791±0,20	5,764±1,84	5,69±2,98
Umiditate [%] 20-30 cm	0,121	0,000	1,790	3,450	10,532	13,800	1,104	2,015	6,023	0,998	2,387	2,515	2,866±0,72	6,474±1,27	6,77±3,68
pH 0-20 cm	5,470	5,650	5,590	7,140	6,890	6,810	6,260	6,158	6,147	0,329	0,311	0,280	7,020±0,01	7,050±0,02	7,04±0,01
pH 20-30 cm	5,570	5,550	5,700	7,190	7,140	7,030	6,351	6,090	6,147	0,333	0,302	0,292	7,320±0,08	7,140±0,03	7,08±0,07
Coductivitate [μS/cm] 0-20 cm	2,040	1,320	1,320	2,410	2,560	2,520	2,245	2,226	2,209	0,057	0,158	0,181	1,106±0,25	1,614±0,12	1,72±0,16
Coductivitate [μS/cm] 20-30 cm	1,761	0,094	1,840	7,190	2,510	2,490	2,896	2,180	2,213	1,569	0,318	0,110	0,652±0,02	0,654±0,12	1,05±0,05
Cu [mg/kg]	0,000	0,057	1,706	8,194	33,034	48,212	3,058	5,711	8,299	1,671	8,498	9,908	6,500±1,23	2,075±0,86	9,39±4,68
Cd [mg/kg]	0,000	0,211	0,783	1,227	2,665	2,619	0,831	0,946	1,246	0,268	0,522	0,363	0,667±0,02	0,163±0,06	0,531±0,91
Pb [mg/kg]	0,000	0,000	6,006	15,321	34,117	41,456	8,007	7,507	15,154	3,527	7,209	6,205	13,355±18,40	1,070±0,54	13,605±2,08
Radioactivitate γ [Bq/kg] 0-20 cm	0,000	97,91	85,75	595,73	560,76	577,33	337,50	334,59	347,00	196,31	118,35	121,86	175,33±18,4	17,319±4,3	66,46±8,06
Radioactivitate γ [Bq/kg] 20-30 cm	42,67	64,59	97,15	599,500	481,500	517,632	343,451	325,951	355,185	129,539	109,403	92,735	17,167±7,93	14,9943,61	45,44±2,18
Nr. Probe															
2014	78														
2015	100														
2016	100														

Tabelul 5.6. Analiza statistică descriptivă a parametrilor fizico – chimici pentru rădăcinile de *Artemisia absinthium* L.:

Detalii	Minim			Maxim			Mediu			Deviația standard			Control		
	2014	2015	2016	2014	2015	2016	2014	2015	2016	2014	2015	2016	2014	2015	2016
Lungime [mm]	76,00	87,000	94,000	393,000	465,000	449,000	181,946	230,669	220,938	66,908	101,240	81,564	216,0±17,4	275,0±28,5	265±0,62
Masă [g]	0,118	1,108	3,040	8,860	37,801	33,115	2,421	10,766	9,855	2,315	8,251	6,410	20,552±6,2	14,720±6,7	1,37±7,64
Diametru [mm]	0,390	1,960	1,890	16,980	16,010	13,090	5,501	6,081	5,155	3,299	3,234	2,224	14,210±3,7	8,240±3,2	6,56±0,03
Umiditate [%]	4,800	3,515	4,560	39,760	41,298	41,298	21,515	13,554	13,518	9,133	8,118	7,578	46,760±11,3	19,500±6,1	21,95±3,11
Substanță uscată [%]	60,24	58,702	58,702	95,200	96,485	95,440	78,485	86,446	86,482	9,133	8,118	7,578	53,240±7,24	80,50±7,97	78,05±2,82
Cu [mg/kg]	2,534	1,223	0,649	91,297	9,074	68,391	27,438	3,302	10,333	32,113	1,521	14,432	6,145±0,87	2,509±0,93	2,316±12,31
Cd [mg/kg]	0,523	0,083	0,221	2,526	1,739	13958,333	1,277	0,898	1,521	0,511	0,391	1,087	0,324±0,02	0,120±0,02	0,331±0,31
Pb [mg/kg]	3,020	0,000	1,152	26,538	3,962	67,143	6,608	1,957	9,662	4,185	1,129	10,377	12,378±0,95	0,000	3,812±0,17
Radioactivitate γ [Bq/kg] 0-20 cm	0,000	-644,995	-1009,960	13958,33	7494,05	1462,542	2626,10	849,49	126,33	3444,35	1469,087	475,782	52,970±18,2	135,34±16,4	263,46±36,41
Nr. Probe															
2014	39														
2015	50														
2016	50														

Tabelul 5.7. Analiza statistică descriptivă a parametrilor determinați pentru părțile aeriene ale Artemisiei absinthium L.:

Detalii	Minim			Maxim			Mediu			Deviația standard			Control		
	2014	2015	2016	2014	2015	2016	2014	2015	2016	2014	2015	2016	2014	2015	2016
Lungime [mm]	71	127	121	870	550	745	375	231	344	197	98	187	373,0±35,2	311,0±27,9	601,0±36,54
Masă [g]	2,94	4,030	4,725	37,286	92,270	81,117	8,733	30,77	37,60	6,257	20,24	19,83	8,674±2,62	60,17±8,54	51,07±8,34
Diametru [mm]	0,65	2,160	1,960	4,520	8,900	8,002	2,739	4,253	3,909	1,013	1,558	1,440	2,260±0,49	3,890±1,08	4,32±0,38
Umiditate [%]	21,8	19,63	19,638	58,500	64,987	56,490	36,225	36,41	35,19	9,572	10,05	8,767	54,31±14,6	40,70±19,5	47,05±8,24
Substanță uscată [%]	41,5	35,01	43,510	78,200	80,362	80,362	63,775	63,58	64,80	9,572	10,05	8,767	45,69±7,34	59,30±7,06	71,17±6,89
Total cl.	5,03	7,319	7,319	104,998	79,078	79,078	39,459	40,79	41,58	23,486	13,84	13,61	37,855±8,0	59,600±6,0	78,285±2,06
Cl.a/Cl.b	0,38	0,753	0,753	2,062	3,065	3,774	1,539	1,778	1,834	0,412	0,426	0,517	1,984±0,26	1,888±0,32	1,888±0,35
Parametrul verde	0,00	0,000	-496,15	64,546	21,394	21,394	9,138	7,720	-2,349	12,707	3,089	72,092	6,161±25,9	8,481±21,86	-141,5±18,21
Total fenoli [mgGA/g]	1,65	3,185	3,336	7,913	7,548	7,276	4,850	4,993	4,820	1,305	0,960	0,979	3,586±1,96	3,528±0,08	4,269±0,31
Flavonoizi [mgQ/g]	2,04	3,515	3,548	23,239	18,388	18,313	8,308	7,280	7,406	3,899	3,131	3,047	9,174±2,04	8,951±0,18	9,618±1,48
Cu [mg/kg]	0,00	1,867	1,308	89,340	17,705	21,071	24,870	4,358	4,916	20,532	2,896	4,465	27,33±3,14	2,707±0,87	19,197±2,25
Cd [mg/kg]	0,00	0,360	0,177	3,683	2,586	1,991	1,518	1,267	1,047	0,773	0,532	0,454	0,534±0,04	0,140±0,08	0,348±0,03
Pb [mg/kg]	0,00	0,000	-0,239	7,373	4,940	6,905	5,407	3,049	2,929	1,485	1,268	1,495	5,702±2,01	2,338±0,37	4,040±0,027
Radioactivitate γ [Bq/kg] 0-20 cm	0,00	-272,1	-535,41	18216,	1062,3	1747,1	3528,6	243,9	227,2	3964,1	282,2	389,0	504,85±38,	58,230±16,	789,15±39,8
Nr. Probe															
2014	39														
2015	50														
2016	50														

Capitolul VI

CONCLUZII

Poluarea mediului reprezintă un aspect de interes major pentru întreaga populație și pentru politicile guvernamentale ale statelor.

Pe măsură ce societatea umană a evoluat s-a accelerat și fenomenul poluării, ca o primă consecință a activității social - economice, principala sursă ce pune în pericol solul, apa, aerul, componente principale ale mediului înconjurător. Numai corelând legile naturii cu interesele umanității se va reuși ca Pământul să rămână o planetă vie [Stancu și Vasilescu, www.ecos-magazine.com/uploads/1/2/2/0/.../poluarea_mediului_inconjurator.pdf

Depozitele de deșeuri industriale reprezintă una dintre sursele antropogenice de contaminare a mediului. Un astfel de depozit este și halda de fosfogips de la Bacău, care poluează prin prezența unor compuși chimici toxici sau radioactivi. Deoarece întreprinderea care a generat acest batal și-a oprit activitatea, putem vorbi de o poluare remanentă a solului, a apelor subterane și a atmosferei din zonă, prin difuzarea particulelor nocive din compoziția fosfogipsului [Inglezakis et al., 2016].

Prezentul studiu a luat în calcul metalele grele Cu, Cd și Pb, dar și radioactivitatea γ globală existentă în această zonă.

Materialul investigat a constituit din probe de sol și probe vegetale prelevate în arealul haldei de fosfogips, comparate cu mostre control, recoltate din zona considerată necontaminată. Studiul s-a desfășurat pe durata a trei ani: 2014 – 2015 – 2016.

Determinările fizico – chimice și radioactive efectuate pentru probele de sol au urmat proceduri standard, conforme cu legislația și ghidurile în vigoare. Acestea au urmărit:

- ⇒ umiditatea solului;
- ⇒ caracterul dat de pH;
- ⇒ conductivitatea solului;
- ⇒ conținutul în metale grele;
- ⇒ radioactivitatea γ globală.

Pentru materialul vegetal studiat s-au practicat analize fizico – chimice, biochimice, biometrice și ale radioactivității, după proceduri standard. Acestea sunt:

- ⇒ umiditatea și conținutul în substanță uscată;
- ⇒ concentrația în metale grele;

- ⇒ conținutul în pigmenți asimilatori și antioxidanți;
- ⇒ măsurători ale dimensiunilor, ale masei plantelor și ale ariei foliare;
- ⇒ prezența radioactivității γ .

Rezultatele obținute au fost comparate cu cele din legislația aferentă, dar și cu alte rezultate din literatura de specialitate.

Însumând datele realizate, se poate afirma că există un grad de poluare remanentă în aria haldei de fosfogips Bacău, atât la nivelul solului, cât și la nivelul vegetației crescute spontan. Deoarece speciile vegetale studiate fac parte din rândul plantelor medicinale, acestea ar trebui evitate în consum, pentru a nu cauza probleme de sănătate în rândul populației.

Posibilități de dezvoltare ulterioară

Tema prezentă de cercetare oferă posibilitatea de a dezvolta ulterior următoarele aspecte:

- ✓ identificarea unor specii vegetale cu un bun potențial bioacumulator al contaminanților specifici haldei de fosfogips, în vederea fitoremedierii solurilor poluate;
- ✓ clasificarea plantelor crescute spontan pe halda de la Bacău în funcție de gradul de bioacumulare al compușilor chimici sau radioactivi;
- ✓ evidențierea contaminării preparatelor din specii vegetale cu însușiri farmacologice.

Contribuții originale

- ✓ Evidențierea fenomenului de bioacumulare a metalelor grele în speciile vegetale *Artemisia absinthium* L. și *Urtica dioica* L.
- ✓ Evidențierea bioacumulării radioactivității γ în două specii de plante medicinale: *Artemisia absinthium* L. și *Urtica dioica* L.
- ✓ Modificările survenite în materia vegetală ca urmare a absorbției de poluanți.
- ✓ Diferențierea probelor de sol și de material vegetal în funcție de punctele de prelevare și prezența compușilor contaminanți.

Bibliografie selectivă

1. Agati, Giovanni; Azzarello, Elisa; Polastri, Susanna; Tattini, Massimiliano – *Flavonoids as Antioxidants in Plants: Location and Functional Significance*, Plant Science, vol. 196/2012, pag. 67 – 76;
2. Aggarwal, Anjali; Sharma, Iti; Tripathi, B.N.; Munjal, A.K.; Baunthiyal, Mamta; Sharma, V. – *Photosynthesis: Overview on Recent Progress and Future Perspective*, International Publishing House New Delhi, 2011, 16, pag. 229 – 236;
3. Anghelache, Constantin – *Economie teoretică și aplicată*, vol. XVIII (2011), nr. 3(556), pag. 80 – 92;
4. Antisari Vittori, Livia; Orsini, Francesca; Marchetti, Livia; Vianello, Gilmo; Gianquinto, Giorgio – *Heavy Metal Accumulation in Vegetables Grown in Urban Gardens*, Agronomy for Sustainable Development, Vol. 35(3), 2015, pag. 1139 – 1147;
5. Antonov, C. – *Ghidul ceaiurilor terapeutice*, Editura Aldo Press, București, 2013, pag. 63 – 64;
6. Apostol, Tudor – *Valorificarea plantelor aromatice și medicinale – microtehnologie pentru cultivare, recoltare, prelucrare, depozitare*, Programul Operațional Sectorial pentru Dezvoltarea Resurselor Umane 2007 – 2013, ghid informativ, 2013;
7. Aziz, Muhammad Abdul; Adnan, Muhammad; Begum, Shaheen; Azizullah, Azizullah; Nazir, Ruqia; Iram, Shazia – *A Review on the Elemental Contents of Pakistani Medicinal Plants: Implications for Folk Medicines*, Journal of Ethnopharmacology, on line, 2016;
8. Baba, S.A.; Malik, S.A. – *Determination of Total Phenolic Content, Antimicrobial and Antioxidant Activity of a Root Extract Of Arisaema jacquemontii*, Journal of Taibah University for Science, Vol. 9(4), 2015, pag. 449 – 454;
9. Bailen, Maria et al. – *Chemical Composition and Biological Effects of Essential Oils from Artemisia absinthium L. Cultivated under Different Environmental Conditions*, Industrial Crops and Products, vol.49/2013, pag. 102 - 107;
10. Băbuț, Gabriel – *Cadrul general al managementului riscului de mediu*, Buletinul AGIR nr. 3/2006, pag. 103 – 107;
11. Bârsan – Pipu, Nicolae – *Statistică economică – Note de curs*, Brașov: UCDC – FBC, 2008;

12. Bebeșelea, Adriana, Kurti, Veronica, Tamaș, Ancuța, Korosi, Antonela – *Politici de mediu*, Editura Eurostampa, Timișoara, 2013, pag. 119;
13. Botezatu, Elena – *Impactul radiologic al depozitelor de fosfogips*, Conferința Națională a Societății Române de Radioprotecție, București, 2010;
14. Caravețeanu, Aurora – Măruța – *Mineralogia și geochimia depozitelor de fosfogips din România*, teză de doctorat, Universitatea din București, Facultatea de Geologie și Geofizică, 2013;
15. Cartacuzencu, Stelian; Cocarcea, Andreea; Zîrnea, Sorina; Diaconescu, Alina; Nedeff, Valentin; Lazăr, Iuliana – *Unconventional Method for Non-destructive Leaf Area Determination*, Academic Journal of Science, 3, pag. 83 – 92, 2014;
16. Dumitraș, Delia – *Studii mineralogice și geochimice ale fosfogipsurilor din România și ale unor compuși similari ca parte a atingerii standardelor europene de protecție a mediului, stocaj și valorificare*, http://www.igr.ro/afisari/delia_dumitras/studiu_sinteza.pdf;
17. Gavrilescu, Maria – *Estimarea și managementul riscului*, ediția a III-a, Editura Ecozone, Iași - 2008, pag. 54 – 66;
18. Kavalali, Gulsel M. - *Urtica – Therapeutic and Nutritional Aspects of Stinging Nettles*, 2003, pag. 31 – 33;
19. Lazăr, Adina – Laura - *Contaminarea cu metale grele a solurilor în zona Roșia Montană și stresul indus asupra vegetației*, teză de doctorat, Universitatea „Babeș – Bolyai” din Cluj – Napoca, 2013;
20. Najam, L.A.; Tafiq, N.F.; Kitah, F.H. – *Estimation of Natural Radioactivity of Some Medicinal or Herbal Plants Used in Iraq*, Detection, 2015, 3, 1-7;
21. Pourimani, R.; Noori, M.; Madadi, M. – *Radioactivity Concentrations in Eight Medicinal and Edible Plant Species from Shazand, Iran*, International Journal of Ecosystem, 2015, 5(1), pag. 22 – 29;
22. Primăria Municipiului Bacău - *Proiect de hotărâre „Reabilitare sit poluat istoric Halda de fosfogips SOFERT Bacău”*, 9.11.2012;
23. Tayibi, Hanan; Choura, Mohamed; Lopez, Felix A.; Francisco J. Alguacil; Lopez – Delgado, Aurora - *Environmental Impact And Management of Phosphogypsum*, Journal of Environmental Management, vol. 90/2009, pag. 2377 – 2386;
24. Vaum (Ivasiuc), Melinda Maria - *Studiul gradului de contaminare cu metale grele a unor legume cultivate în zona Baia Mare*, teză de doctorat, Universitatea de Științe Agricole și Medicină Veterinară, Cluj-Napoca, 2011.