



UNIUNEA EUROPEANĂ



GUVERNUL ROMÂNIEI  
MINISTERUL MUNCII, FAMILIEI ȘI  
PROTECȚIEI SOCIALE  
AMFOSDRU



Fondul Social European  
POSDRU 2007-2013



Instrumente Structurale  
2007-2013



MINISTERUL  
EDUCAȚIEI  
CERCETĂRII  
TINERETULUI  
ȘI SPORTULUI



UNIVERSITATEA TEHNICĂ  
"GHEORGHE ASACHI"  
DIN IAȘI



UNIVERSITATEA TEHNICĂ  
"GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI  
Școala Doctorală a Facultății de  
Inginerie chimică și protecția mediului



# STUDII PRIVIND DECONTAMINAREA UNOR SOLURI CU CONȚINUT DE Cd(II) ȘI Zn(II) FOLOSIND FITOREMEDIEREA

- REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT -

Conducător de doctorat:

Prof.univ.dr.ing. Matei Macoveanu

Doctorand:

Ing. Paula Caraiman (căs. Cojocaru)

IAȘI – 2011

Teza de doctorat a fost realizată cu sprijinul financiar al proiectului „Burse Doctorale - O Investiție în Inteligență (BRAIN)”.

Proiectul „Burse Doctorale - O Investiție în Inteligență (BRAIN)”, POSDRU/6/1.5/S/9, ID 6681, este un proiect strategic care are ca obiectiv general „Îmbunătățirea formării viitorilor cercetători în cadrul ciclului 3 al învățământului superior - studiile universitare de doctorat - cu impact asupra creșterii atractivității și motivației pentru cariera în cercetare”.

Proiect finanțat în perioada 2008 - 2011.

Finanțare proiect: 14.424.856,15 RON

Beneficiar: Universitatea Tehnică “Gheorghe Asachi” din Iași

Partener: Universitatea “Vasile Alecsandri” din Bacău

Director proiect: Prof. univ. dr. ing. Carmen TEODOSIU

Responsabil proiect partener: Prof. univ. dr. ing. Gabriel LAZĂR

UNIVERSITATEA TEHNICĂ „GHEORGHE ASACHI” DIN IASI  
RECTORATUL

Către

Vă facem cunoscut că în ziua de **28 octombrie 2011**, la ora **10<sup>00</sup>**, în **Sala de Consiliu** a Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată:

**„STUDII PRIVIND DECONTAMINAREA UNOR SOLURI CU CONȚINUT  
DE Cd(II) și Zn(II) FOLOSIND FITOREMEDIEREA”**

elaborată de D-na Ing. **Caraiman (căs. Cojocar) Paula** în vederea conferirii titlului științific de doctor.

Comisia de doctorat este alcătuită din:

|                                                                                                  |                                |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|
| <b>Prof. univ. dr. ing. Ioan MĂMĂLIĞĂ</b><br>Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași    | - <b>președinte</b>            |
| <b>Prof. univ. dr. ing. Matei MACOVEANU</b><br>Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași  | - <b>conducător științific</b> |
| <b>Prof. univ. dr. ing. Domnica CIOBANU</b><br>Universitatea „Vasile Alecsandri” din Bacău       | - <b>membru</b>                |
| <b>Prof. univ. dr. chim. Nicolae BĂLBĂ</b><br>Universitatea „Al.I. Cuza” din Iași                | - <b>membru</b>                |
| <b>Prof. univ. dr. ing. Florian STĂTESCU</b><br>Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași | - <b>membru</b>                |

Vă trimitem rezumatul tezei de doctorat cu rugămintea de a ne comunica, în scris, aprecierile dumneavoastră.

Cu această ocazie vă invităm să participați la susținerea publică a tezei de doctorat.



RECTOR,  
Prof.univ.dr.ing. ION GIURMA

SECRETAR,  
Ing. Cristina NAGÎȚ

## **Mulumiri**

*Sincere mulțumiri prof.univ.dr.ing. Matei Macoveanu, coordonatorul științific al acestei lucrări, pentru ajutorul pretios, îndrumările și încurajările în realizarea tuturor activităților desfășurate în acești ani.*

*Mulțumesc profesorilor mei de la Catedra de Ingineria și Managementul Mediului pentru aleasa pregătire pe care am primit-o în timpul studiilor, precum și pentru atenția și interesul cu care m-au urmărit de-a lungul elaborării tezei.*

*Mulumesc domnului prof. Andrzej Bialowiec de la Universitatea Warmia and Mazury, Facultatea de Protecția Mediului și Pescuit din Olsztyn, Polonia, pentru sprijinul acordat în elaborarea unei părți din teza.*

*Mulțumesc domnului prof. Igor Cretescu cu ajutorul căruia am putut să finalizez modelarea matematică a proceselor de depoluare prin fitoremediere.*

*Mulțumesc familiei mele pentru înțelegerea aratăta, pentru încurajările constante precum și pentru tactul cu care m-au suportat în clipele cele mai grele ale elaborării prezentei teze.*

## CUPRINS

|                   |                                                                                                                                                             |           |
|-------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
|                   | Introducere.....                                                                                                                                            | 4         |
|                   | Obiectivele tezei de doctorat.....                                                                                                                          | 5         |
|                   | Elemente de originalitate ale tezei.....                                                                                                                    |           |
| <b>PARTEA I.</b>  | <b>Studiu de literatură.....</b>                                                                                                                            | <b>6</b>  |
| <b>CAP.1.</b>     | <b>Poluarea solului cu <math>Cd^{2+}</math> și <math>Zn^{2+}</math>.....</b>                                                                                | <b>6</b>  |
| 1.1.              | Aspecte generale privind poluarea solului.....                                                                                                              | 6         |
| 1.2.              | Surse de contaminare cu $Cd^{2+}$ și $Zn^{2+}$ și impactul asupra<br>mediului.....                                                                          | 9         |
| 1.3.              | Factorii solului care controlează mobilitatea cadmiului și<br>zincului.....                                                                                 | 11        |
| 1.3.1.            | pH – ul și materia organică.....                                                                                                                            | 11        |
| 1.3.2.            | Substanțele nutritive.....                                                                                                                                  | 13        |
| 1.3.3.            | Îmbătrânirea.....                                                                                                                                           | 14        |
| 1.4.              | Determinarea cantității de metal disponibil în sol.....                                                                                                     | 15        |
| <b>CAP. 2.</b>    | <b>Metode de decontaminare a solului poluat cu metale grele</b>                                                                                             | <b>18</b> |
| 2.1.              | Inertarea in situ.....                                                                                                                                      | 18        |
| 2.2.              | Incinerarea solului poluat.....                                                                                                                             | 19        |
| 2.3.              | Excavarea solului poluat.....                                                                                                                               | 19        |
| 2.4.              | Alveolarea.....                                                                                                                                             | 19        |
| 2.5.              | Flotația.....                                                                                                                                               | 20        |
| 2.6.              | Spălarea solului poluat.....                                                                                                                                | 20        |
| 2.6.1.            | Spălarea solurilor in situ.....                                                                                                                             | 20        |
| 2.6.2.            | Spălarea solului în afara sitului.....                                                                                                                      | 21        |
| 2.7.              | Fitoremedierea.....                                                                                                                                         | 21        |
| 2.7.1.            | Mecanisme de fitoremediere.....                                                                                                                             | 21        |
| 2.7.1.1.          | Rizodegradarea.....                                                                                                                                         | 22        |
| 2.7.1.2.          | Fitodegradarea.....                                                                                                                                         | 23        |
| 2.7.1.3.          | Fitoimobilizarea.....                                                                                                                                       | 24        |
| 2.7.1.4.          | Fitostabilizarea.....                                                                                                                                       | 25        |
| 2.7.1.5.          | Fitovolatilizarea.....                                                                                                                                      | 27        |
| 2.7.1.6.          | Fitoextracția.....                                                                                                                                          | 28        |
| 2.7.2.            | Plante hiperacumulatoare de metale grele.....                                                                                                               | 33        |
| 2.7.3.            | Avantaje și dezavantaje ale utilizării tehnicilor de<br>fitoremediere.....                                                                                  | 37        |
| <b>CAP. 3.</b>    | <b>Caracterizarea plantelor utilizate în decontaminarea<br/>solului studiat.....</b>                                                                        | <b>39</b> |
| 3.1.              | Rapița ( <i>Brassica napus</i> ).....                                                                                                                       | 39        |
| 3.2.              | Muștarul Indian ( <i>Brassica juncea</i> ).....                                                                                                             | 40        |
| 3.3.              | Salata ( <i>Lactuca sativa</i> ).....                                                                                                                       | 41        |
| 3.4.              | Spanacul ( <i>Spinacea oleracea</i> ).....                                                                                                                  | 43        |
| 3.5.              | Grâul ( <i>Triticum aestivum</i> ).....                                                                                                                     | 45        |
| 3.6.              | Cânepa ( <i>Cannabis sativa</i> ).....                                                                                                                      | 48        |
| 3.7.              | Păiușul ( <i>Festuca arundinacea</i> ).....                                                                                                                 | 50        |
| <b>PARTEA II.</b> | <b>Contribuții personale.....</b>                                                                                                                           | <b>52</b> |
| <b>CAP. 4.</b>    | <b>Studiu privind germinația semințelor și alungirea<br/>rădăcinilor în condițiile unui sol poluat cu <math>Cd^{2+}</math> și <math>Zn^{2+}</math>.....</b> | <b>52</b> |
| 4.1.              | Introducere.....                                                                                                                                            | 52        |
| 4.2.              | Materiale utilizate.....                                                                                                                                    | 53        |
| 4.3.              | Tehnică experimentală.....                                                                                                                                  | 54        |
| 4.4.              | Rezultate și discuții.....                                                                                                                                  | 56        |
| 4.5.              | Concluzii.....                                                                                                                                              | 68        |

|                |                                                                                                                                           |     |
|----------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>CAP.5.</b>  | <b>Studiu privind capacitatea plantelor de a decontamina solul poluat cu cadmiu (<math>Cd^{2+}</math>) și zinc (<math>Zn^{2+}</math>)</b> | 69  |
| 5.1.           | Materiale și reactivi                                                                                                                     | 69  |
| 5.1.1.         | Solul poluat cu Cadmiu ( $Cd^{2+}$ ) și Zinc ( $Zn^{2+}$ )                                                                                | 69  |
| 5.1.2.         | Casa de vegetație                                                                                                                         | 69  |
| 5.1.3.         | Vase de vegetație                                                                                                                         | 70  |
| 5.1.4.         | Semințe de plante                                                                                                                         | 71  |
| 5.1.5.         | Reactivi utilizați                                                                                                                        | 73  |
| 5.2.           | Metode și aparatură                                                                                                                       | 74  |
| 5.2.1.         | Determinarea cantității de poluant din sol                                                                                                | 74  |
| 5.2.2.         | Determinarea cantității de poluant din părțile morfologice ale plantelor recoltate                                                        | 75  |
| 5.2.3.         | Determinarea pH-ului solului                                                                                                              | 77  |
| 5.2.4.         | Determinarea azotului total                                                                                                               | 77  |
| 5.2.5.         | Determinarea carbonului organic                                                                                                           | 78  |
| 5.3.           | Date experimentale obținute în casa de vegetație                                                                                          | 78  |
| 5.4.           | Interpretarea datelor experimentale                                                                                                       | 83  |
| 5.5.           | Concluzii                                                                                                                                 | 89  |
| <b>CAP. 6.</b> | <b>Studiu privind decontaminarea solului poluat cu cadmiu (<math>Cd^{2+}</math>) și zinc (<math>Zn^{2+}</math>) în condiții de teren</b>  | 89  |
| 6.1.           | Lucrări preliminare efectuate                                                                                                             | 90  |
| 6.2.           | Tehnica experimentală aplicată                                                                                                            | 95  |
| 6.2.1.         | Primul an de experimente în condiții de teren                                                                                             | 95  |
| 6.2.2.         | Al doilea an de experimente în condiții de teren                                                                                          | 100 |
| 6.3.           | Date experimentale obținute                                                                                                               | 102 |
| 6.4.           | Interpretarea datelor experimentale                                                                                                       | 109 |
| 6.5.           | Concluzii                                                                                                                                 | 120 |
| <b>CAP. 7.</b> | <b>Determinarea dimensiunilor fractale și biometrice ale frunzelor de rapiță (<i>Brassica napus</i>)</b>                                  | 121 |
| 7.1.           | Elemente teoretice privind structura fractală                                                                                             | 121 |
| 7.2.           | Baza și tehnica experimentală                                                                                                             | 123 |
| 7.2.1.         | Baza experimentală                                                                                                                        | 123 |
| 7.2.2.         | Tehnica experimentală                                                                                                                     | 124 |
| 7.3.           | Rezultate și discuții                                                                                                                     | 126 |
| 7.3.1.         | Influența cadmiului și a zincului asupra producției de biomasă                                                                            | 126 |
| 7.3.2.         | Influența cadmiului și a zincului asupra caracteristicilor biometrice                                                                     | 128 |
| 7.3.3.         | Influența cadmiului și a zincului asupra dimensiunilor fractale                                                                           | 131 |
| 7.4.           | Concluzii                                                                                                                                 | 133 |
| <b>CAP. 8.</b> | <b>Modelarea matematică a proceselor de depoluare prin fitoremediere</b>                                                                  | 133 |
| 8.1.           | Baza experimentală                                                                                                                        | 133 |
| 8.2.           | Rezultate și discuții                                                                                                                     | 135 |
| 8.3.           | Concluzii                                                                                                                                 | 142 |
|                | Concluzii generale                                                                                                                        | 142 |
|                | Bibliografie selectiva                                                                                                                    |     |

\*\*\*\*\*

*În rezumatul tezei de doctorat se prezintă o parte din rezultatele cercetărilor experimentale proprii, concluziile generale și bibliografie selectivă. La redactarea rezumatului s-au păstrat aceleași notații pentru capitole, paragrafe, figuri, tabele și ecuații utilizate în textul tezei de doctorat*

## INTRODUCERE

Una dintre cele mai grave contaminări ale solului o constituie cea produsă cu metale grele, care au un efect deosebit de grav atât asupra fiziologiei vegetației ecosistemului terestru cât și asupra oamenilor și animalelor care intră în contact direct sau indirect cu siturile poluate.

Ca urmare a acestei situații, știința și tehnica mondială din domeniul protecției mediului a elaborat un număr mare de metode și tehnici de prevenire și/sau combatere a poluării cu metale grele.

În acest context, se înscrie o metodă relativ nouă de depoluare a solurilor contaminate cu metale grele și anume: fitoremedierea. Fitoremedierea constă din folosirea unor anumite specii de plante din flora spontană și/sau cultivată în scopul extracției, stabilizării și/sau neutralizării substanțelor poluante aflate în soluri.

**Obiectivul principal** al tezei de doctorat a fost:

Elaborarea și verificarea practică a unei metodologii pentru decontaminarea unor soluri cu conținut de Cadmiu și Zinc folosind metoda fitoremedierii.

**Obiectivele specifice** stabilite având în vedere obiectivul principal au fost:

1. Stabilirea unei clasificări a plantelor de cultură în ceea ce privește eficiența decontaminării unor poluanți (cadmiu și zinc) din soluri.

2. Stabilirea influenței unor poluanți aflați în sol (cadmiu și zinc) asupra dimensiunilor fractale și biometrice ale plantelor utilizate în fitoremediere.

3. Stabilirea unor ecuații matematice care să exprime eficiența fitoremedierii celei mai eficace plante din grupul de plante folosit în experimentări și în continuare, stabilirea condițiilor optime de dezvoltare a culturii și prin aceasta realizarea eficienței maxime de decontaminare.

4. Experimentarea fitoremedierii pe un areal de mari dimensiuni. Mărimea arealului este un factor care generează o serie de probleme cu totul speciale, legate, pe de o parte, de diversitatea condițiilor de habitat (tip de sol, umiditate, temperatură, adâncime de contaminare etc) și, pe de altă parte, de variația condițiilor calitative în ceea ce privește substanțele nutritive.

5. Folosirea la fitoremediere pe un același sol atât a plantelor provenite din flora spontană specifică sitului reabilitat cât și a plantelor de cultură autohtone cu capacitate de extracție și acumulare a metalelor grele. În acest sens, s-a dorit să se demonstreze faptul că această asocieră are ca efect creșterea eficienței decontaminării și scurtarea duratei de reabilitare.

6. Stabilirea limitei superioare a concentrației contaminantului din soluri începând de la care plantele luate în analiză pot fi folosite în fitoremediere. Este evident că fiind vorba despre o materie vie (planta), există limite ale suportabilității contactului cu diverși contaminanți. Din acest motiv, metoda fitoremedierii trebuie înțeleasă ca o metodă având o aplicabilitate relativ limitată. Așadar această metodă poate fi folosită doar la soluri care înregistrează valori ale concentrației în poluanți până la un anumit nivel.

Teza de doctorat are o extindere de 155 de pagini, din care contribuții originale reprezintă cca. 60% și este organizată în două părți cuprinzând 8 capitole precedate de o introducere și urmate de concluzii generale și bibliografie.

Rezultatele cercetărilor bibliografice (129 trimiteri) și cele proprii sunt evidențiate clar în teza de doctorat și sunt însoțite de 111 figuri și 21 tabele.

În primele trei capitole cu caracter documentar, se prezintă unele aspecte privind poluarea solului cu Cadmiu și Zinc, metodele de decontaminare a solului poluat cu metale grele, precum și caracteristicile plantelor utilizate în cadrul experimentelor din casa de vegetație.

## **CAP. 4. STUDIU PRIVIND GERMINAȚIA SEMINTELOR ȘI ALUNGIREA RĂDĂCINILOR ÎN CONDIȚIILE UNUI SOL POLUAT CU CADMIU (Cd) ȘI ZINC (Zn)**

### **4.1. Introducere**

O metodă standard de a determina doza maximă de metale grele care nu cauzează un efect negativ asupra plantelor, chiar de la nivelul de germinare și răsad, constă în utilizarea testelor de fitotoxicitate (Phytotoxkit). Aceste teste sunt cea mai simplă metodă de biomonitorizare a mediului și pot fi importante în ingineria mediului, în stabilirea metodelor de fitoremediere pentru decontaminarea solurilor poluate sau în tratamentul substanțelor periculoase (ape uzate, levigat).

Testele de fitotoxicitate (Phytotoxkit) măsoară scăderea sau absența germinării și creșterea rădăcinilor, după câteva zile de expunere a semințelor la soluri contaminate, în comparație cu un sol nepoluat (control).

Acest studiu a avut ca scop determinarea toxicității Cadmiului (Cd) și a Zincului (Zn), individual și în combinație, asupra germinării semințelor și alungirii rădăcinilor de rapiță (*Brassica juncea*), muștar alb (*Sinapis alba*) și spanac (*Spinacia oleracea*), utilizând două tipuri de soluri, un sol de referință și nisip.

### **4.2. Materiale utilizate**

Plăcile Phytotoxkit sunt plate, transparente, au dimensiunile de 21,00 cm x 15,50 cm x 0,80 cm și sunt compuse din două compartimente (Fig.6). În compartimentul de jos al plăcii se așează solul având grijă ca toată suprafața să fie acoperită, inclusiv colțurile, utilizând o spatulă pentru uniformizare.

Solul utilizat în aceste experimente a fost un sol de referință OCDE (Organisation for Economic Co-operation and Development) ce se folosește în mod frecvent pentru testele standard de fitotoxicitate Phytotoxkit, procurat prin comandă de la MicroBioTests Inc, Belgia și nisipul. Compoziția solului de referință OECD (conform producătorului MicroBioTests Inc) este prezentată în tab. nr.4.





**Figura 6.** Placa Phytotoxkit și capacul acesteia

**Tabelul 4.** Compoziția solului utilizat la testele de fitotoxicitate Phytotoxkit

| Compoziția solului                         | Cantitatea (%)                             |
|--------------------------------------------|--------------------------------------------|
| Nisip cuarțos uscat                        | 85                                         |
| Caolin                                     | 10                                         |
| Turba sphagnum                             | 5                                          |
| Carbonat de calciu<br>(CaCO <sub>3</sub> ) | (pentru obținerea unui pH<br>de 6.5 – 7.0) |

Semințele de plante utilizate în acest studiu au fost semințele de rapiță (*Brassica napus*), semințele de muștar alb (*Sinapsis alba*) și semințele de spanac (*Spinacea oleraceae*).

Acestea au fost procurate prin comandă de la Laboratorul Central pentru Calitatea Semințelor și a Materialului Săditor din București, România iar caracteristicile principale ale acestora sunt prezentate în tabelul nr.5.

**Tabelul 5.** Caracteristici semințe

| Tip sămânță | Proprietăți    |              |
|-------------|----------------|--------------|
|             | Germinație (%) | Puritate (%) |
| Rapița      | 95             | 99           |
| Muștar alb  | 98             | 98           |
| Spanac      | 95             | 98           |

Poluantul a fost cadmiu Cd<sup>2+</sup> și zinc Zn<sup>2+</sup>, în combinație și separat. Pentru realizarea soluțiilor poluatoare s-au utilizat: pentru cadmiu: 3CdSO<sub>4</sub>·8H<sub>2</sub>O, concentrația soluției fiind de 50 mg/kg; pentru zinc: ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, concentrația soluției fiind de 6000 mg/kg.

### 4.3. Tehnică experimentală

Solul utilizat la experimente (OECD și nisip) a fost introdus în partea de jos a plăcilor Phytotoxkit și saturat apoi cu soluții de cadmiu și de zinc, individual și în

combinație, cu diferite concentrații de la 6.25%, 12.5%, 25%, 50% până la 100%. După saturare, solul a fost acoperit cu o hârtie de filtru. Apa de la robinet a fost folosită ca control (0%) și diluant. Soluția de cadmiu a avut o concentrație la 100% de **50 mg/kg** iar cea de zinc o concentrație la 100% de **6000 mg/kg**. Pe hârtia de filtru au fost așezate 10 semințe de plante, la distanța de 1 cm una de alta. Semințele de plante utilizate au fost: rapiță (*Brassica juncea*), muștar alb (*Sinapis alba*) și spanac (*Spinacia oleracea*). După închiderea plăcilor cu capacul transparent, acestea au fost amplasate vertical într-un suport și incubate la întuneric la o temperatură de  $25 \pm 1$  °C timp de 3 zile. La sfârșitul perioadei de incubare s-au făcut poze cu plantele germinate din fiecare placă Phytotoxkit. Modul de realizare a experimentelor poate fi observat în figura 7.

Fiecare variantă experimentală a fost executată în două repetiții în timp ce varianta de control a fost realizată în trei repetiții. Rata de germinație a semințelor din fiecare placă a fost calculată iar lungimile rădăcinilor au fost măsurate utilizând softul ImageTool3.0.

#### 4.4. Rezultate și discuții

După trei zile de incubare a semințelor de plante analizate s-a putut observa, inițial prin observații vizuale, efectul poluantului asupra germinării semințelor și alungirii rădăcinilor.

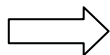
Rata de germinație a semințelor pentru fiecare tip de plantă în parte și fiecare tip de sol utilizat, respectiv nisip și OECD, se poate observa în Fig. 9 – 14.



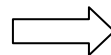
**Figura 8.** Germinația semințelor și alungirea rădăcinilor de rapiță sub influența poluării solului cu  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  de la concentrația de 0% până la 100%



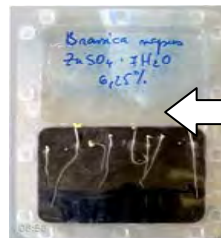
Placa Phytotoxkit și capacul ei



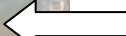
Umplerea părții de jos a plăcii cu sol  
și saturarea acestuia cu poluant



Așezarea filtrului și a semințelor  
pe solul saturat



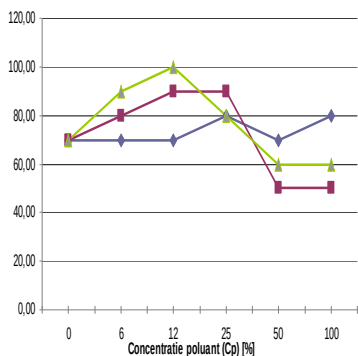
Germinarea semințelor și alungirea rădăcinilor  
după trei zile de incubare



Așezarea plăcilor vertical în suport  
și pregătirea pentru incubare

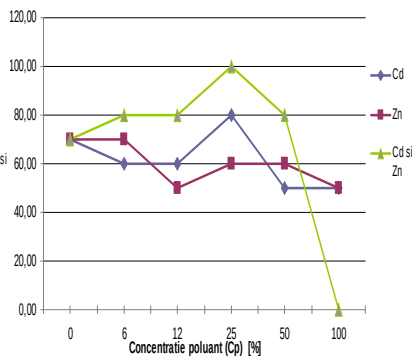
**Figura 7.** Schema tehnologică a experimentelor

Rata germinatie (Rg)  
[%]



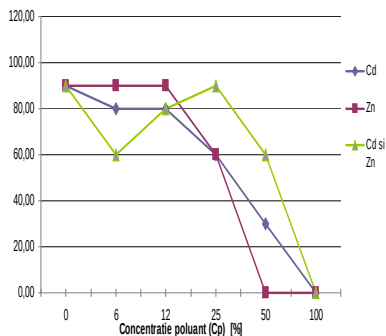
**Figura 9.** Rata de germinație a rapiței  
pe solul de referință OECD

Rata germinatie (Rg)  
[%]



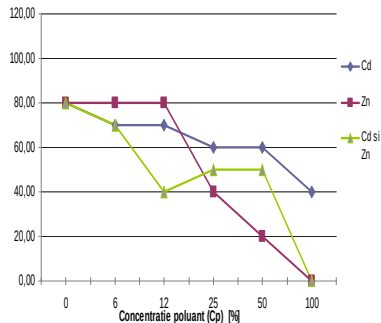
**Figura 10.** Rata de germinație a rapiței  
pe nisip

Rata germinatie (Rg)  
[%]

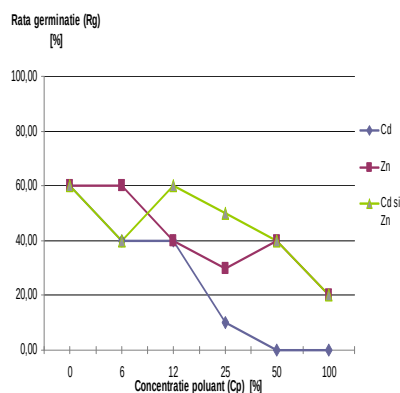
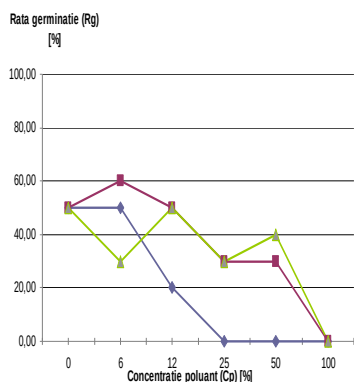


**Figura 11.** Rata de germinație a  
muștarului alb pe solul de referință  
OECD

Rata germinatie (Rg)  
[%]



**Figura 12.** Rata de germinație a  
muștarului alb pe nisip



**Figura 13.** Rata de germinație a spanacului pe solul de referință OECD

**Figura 14.** Rata de germinație a spanacului pe nisip

Pentru fiecare grafic în parte au fost stabilite următoarele corelații între rata de germinație a semințelor și concentrația de poluant:

➤ Rapita:

- pe solul OECD:

- pt. Cadmiu:  $Rg = 70.5714 + 0.0855 \cdot x$  ;  $R^2 = 0.38$

- pt. Zinc:  $Rg = 83.1429 - 0.3554 \cdot x$  ;  $R^2 = 0.53$

- pt. Cadmiu + Zinc:  $Rg = 86.00 - 0.289 \cdot x$  ;  $R^2 = 0.44$

- pe nisip:

- pt. Cadmiu:  $Rg = 67.7143 - 0.1873 \cdot x$  ;  $R^2 = 0.36$

- pt. Zinc:  $Rg = 64.8571 - 0.1504 \cdot x$  ;  $R^2 = 0.40$

- pt. Cadmiu + Zinc:  $Rg = 92.2857 - 0.7418 \cdot x$  ;  $R^2 = 0.63$

➤ Muștar alb:

- pe solul OECD:

- pt. Cadmiu:  $Rg = 86.2857 - 0.9172 \cdot x$  ;  $R^2 = 0.97$

- pt. Zinc:  $R_g = 89.1429 - 1.0573 \cdot x$  ;  $R^2 = 0.80$

- pt. Cadmiu + Zinc:  $R_g = 89.1429 - 0.7993 \cdot x$  ;  $R^2 = 0.78$

- *pe nisip*

- pt. Cadmiu:  $R_g = 74.5714 - 0.348 \cdot x$  ;  $R^2 = 0.91$

- pt. Zinc:  $R_g = 78.2857 - 0.8759 \cdot x$  ;  $R^2 = 0.87$

- pt. Cadmiu + Zinc:  $R_g = 69.7143 - 0.6621 \cdot x$  ;  $R^2 = 0.79$

➤ Spanac:

- *pe solul OECD:*

- pt. Cadmiu:  $R_g = 35.1429 - 0.4689 \cdot x$  ;  $R^2 = 0.51$

- pt. Zinc:  $R_g = 54.2857 - 0.5456 \cdot x$  ;  $R^2 = 0.90$

- pt. Cadmiu + Zinc:  $R_g = 46.5714 - 0.41 \cdot x$  ;  $R^2 = 0.68$

- *pe nisip:*

- pt. Cadmiu:  $R_g = 42.5714 - 0.5441 \cdot x$  ;  $R^2 = 0.66$

- pt. Zinc:  $R_g = 52.8571 - 0.3465 \cdot x$  ;  $R^2 = 0.66$

- pt. Cadmiu + Zinc:  $R_g = 56.2857 - 0.3495 \cdot x$  ;  $R^2 = 0.75$

După cum se poate observa din figurile prezentate mai sus (fig.9 – 14) rata de germinație a semințelor descrește odată cu creșterea concentrației de poluant și depinde de tipul de sol utilizat și de tipul poluantului.

În cazul semințelor de rapiță și a semințelor de muștar alb, rata de germinație a fost mai mare în cazul folosirii solului de referință OECD, respectiv de 73,80 % și de 58,30 %, decât în cazul folosirii nisipului, respectiv de 63,30 % și de 53,80 %. În ceea ce privește semințele de spanac, rata de germinație a fost mai mare în cazul folosirii nisipului fiind de 37,20 % iar în cazul folosirii solului de referință fiind de 30,00 %.

Tipul de poluant utilizat influențează de asemenea, germinația semințelor.

Astfel:

➤ pentru solul de referință OECD

- în cazul semințelor de rapiță: rata medie de germinare a semințelor în cazul aplicării ca poluant a zincului (Zn) a fost de 71,66 %, a cadmiului (Cd) de 73,33 % iar în cazul celor două elemente combinate de 76,66 %;

- în cazul semințelor de muștar alb: rata medie de germinare a semințelor în cazul aplicării ca poluant a zincului (Zn) a fost de 55,00 %, a cadmiului (Cd) de 56,66 % iar în cazul celor două elemente combinate de 63,33 %;

- în cazul semințelor de spanac: rata medie de germinare a semințelor în cazul aplicării ca poluant a zincului (Zn) a fost de 36,66 %, a cadmiului (Cd) de 20,00 % iar în cazul celor două elemente combinate de 33,33 %.

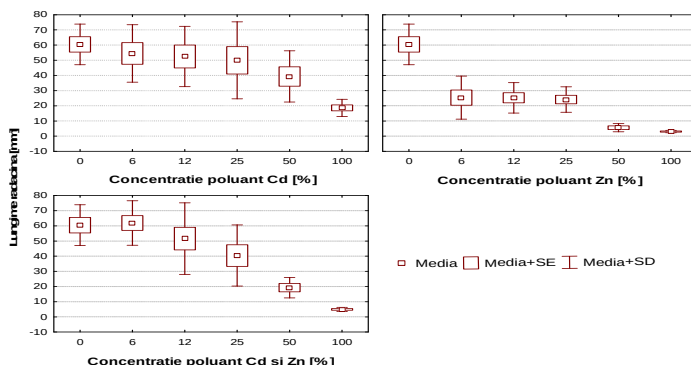
➤ pentru nisip

- în cazul semințelor de rapiță, rata medie de germinare a semințelor în cazul aplicării ca poluant a Zn a fost de 60,00%, a Cd de 61,66% iar în cazul celor două elemente combinate de 68,33%;

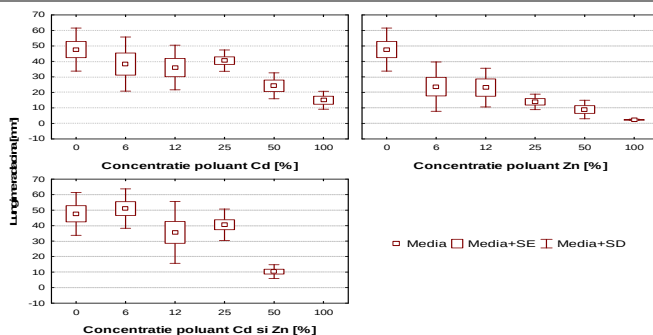
- în cazul semințelor de muștar alb, rata medie de germinare a semințelor a fost în cazul aplicării ca poluant a zincului (Zn) de 50,00%, a cadmiului (Cd) de 63,33% iar în cazul celor două elemente combinate de 48,33%

- în cazul semințelor de spanac, rata medie de germinare a semințelor a fost în cazul aplicării ca poluant a Zn de 41,66%, a Cd de 25,00% iar în cazul celor două elemente combinate de 45,00%.

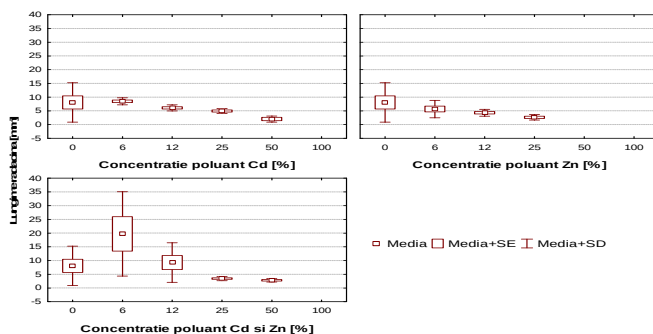
Alungirea rădăcinilor fiecărei plante studiate, pentru fiecare tip de poluant aplicat și fiecare tip de sol utilizat, se prezintă în fig.15-20.



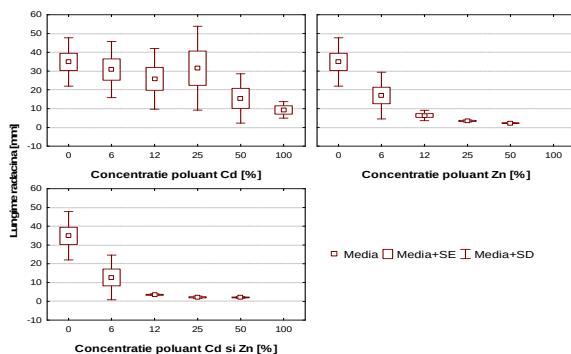
**Figura 15.** Alungirea rădăcinilor de rapiță pe solul OECD



**Figura 16.** Alungirea rădăcinilor de rapiță pe nisip

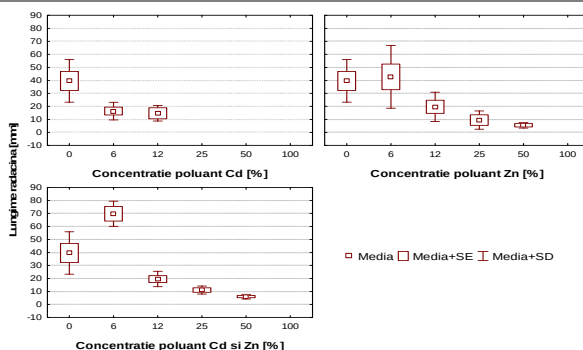


**Figura 17.** Alungirea rădăcinilor de muștar alb pe solul OECD

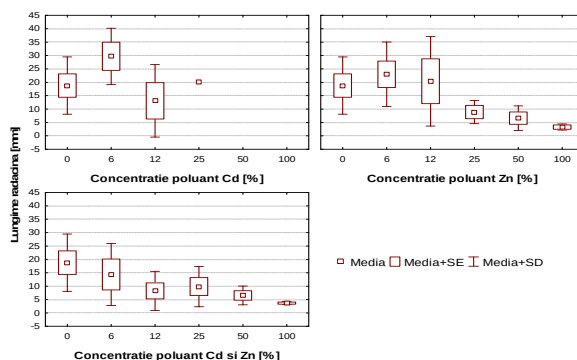


**Figura 18.** Alungirea rădăcinilor de muștar alb pe nisip





**Figura 19.** Alungirea rădăcinilor de spanac pe solul OECD



**Figura 20.** Alungirea rădăcinilor de spanac pe nisip

Din figurile prezentate mai sus se poate observa faptul că lungimea rădăcinilor scade cu creșterea concentrației de poluant aplicată, spanacul fiind cel mai afectat de toxicitatea metalului atât pe solul OECD cât și pe nisip, urmat de muștarul alb pe solul de referință OECD.

S-au putut observa următoarele:

➤ solul de referință OECD

- în cazul rapiței: lungimea rădăcinilor scade în special în cazul aplicării soluției de zinc. Se poate observa că de exemplu la o concentrație a poluantului de 50 %, în cazul cadmiului (Cd) lungimea medie a rădăcinilor este de 39,36 mm, în cazul zincului (Zn) este de 5,57 mm iar în cazul celor două elemente combinate este de 19,25 mm;

- muștarul alb este mult mai afectat de toxicitatea metalului aplicat și dacă

luăm ca exemplu tot concentrația poluantului de 50 %, se observă că: în cazul aplicării cadmiului (Cd) lungimea medie a rădăcinilor este de 2,02 mm, în cazul zincului (Zn) semințele sunt foarte afectate de toxicitatea acestuia și nu mai germinează iar în cazul celor două elemente combinate este de 2,81 mm;

- spanacul este cel mai afectat de toxicitatea celor două metale utilizate, lungimea medie a rădăcinilor scăzând semnificativ chiar de la o concentrație a poluantului de 12,5 % iar în cazul aplicării cadmiului (Cd), semințele nu mai germinează de la concentrația de 25%. La o concentrație de 50 % a poluantului, lungimea medie a rădăcinilor este în cazul aplicării zincului de 5,45 mm iar în cazul aplicării celor două elemente combinate de 6,00 mm.

➤ nisip

- în cazul rapiței, tot zincul este cel mai toxic iar dacă luăm ca exemplu tot concentrația de 50 %, se poate observa că în cazul aplicării cadmiului (Cd), lungimea medie a rădăcinilor a fost de 24,26 mm, în cazul zincului (Zn) este de 9,00 mm iar în cazul celor două elemente combinate este de 10,33 mm;

- în cazul muștarului alb, la o concentrație de 50 % a poluantului, se poate observa că în cazul aplicării cadmiului (Cd), lungimea medie a rădăcinilor a fost de 15,47 mm, în cazul zincului (Zn) este de 2,29 mm iar în cazul celor două elemente combinate este de 2,03 mm;

- spanacul, ca și în cazul solului de referință OECD, este cel mai afectat de toxicitatea cadmiului (Cd), iar la o concentrație de 50 % semințele nu mai germinează. În cazul aplicării soluției de zinc (Zn) cu o concentrație de 50 %, lungimea medie a rădăcinilor este de 6,59 mm iar în cazul celor două elemente poluatoare combinate, este de 6,53 mm.

Inhibiția rădăcinilor plantelor studiate, sub influența poluantului aplicat, s-a calculat cu ecuația 1 (Bialowiec și colab., 2010):

$$I = 100 \cdot \frac{(C - T)}{C} \quad (\%) \quad (1)$$

în care: C – valoarea medie a lungimii rădăcinii pentru varianta de referință, proba martor (0%);

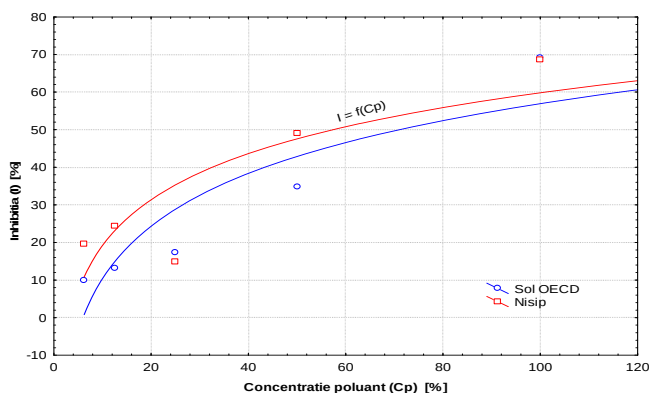
T – valoarea medie a lungimii rădăcinii pentru fiecare concentrație de poluant aplicată.

Curba logaritmică a variației între inhibiția rădăcinilor și concentrația de poluant se poate observa în fig. 21-29.

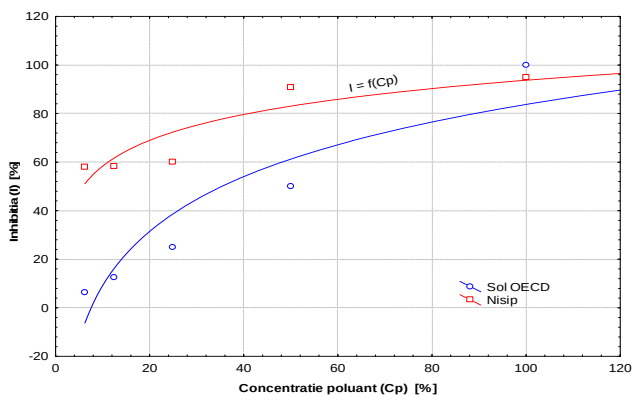
Din fig.21. rezultă următoarea ecuație a curbei logaritmice precum și coeficientul de corelație  $R^2$ :

$$I(\text{OECD}) = -36.3292 + 46.6313 \cdot \log_{10}(x); \quad R^2 = 0.99$$

$$I(\text{nisip}) = -21.5608 + 40.6943 \cdot \log_{10}(x); \quad R^2 = 0.94$$



**Figura 21.** Corelația între concentrația de poluant Cp și inhibiția I a rapiței, în cazul poluării solului cu Cd(II)

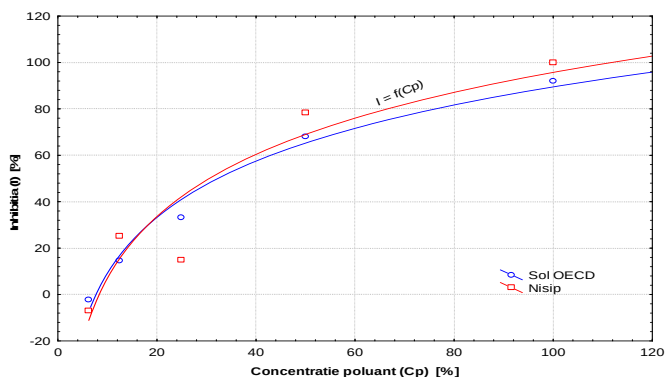


**Figura 22.** Corelația între concentrația de poluant Cp și inhibiția I a rapiței în cazul poluării solului cu Zn(II)

Din fig.22. rezultă următoarea ecuație a curbei logaritmice precum și coeficientul de corelație  $R^2$ :

$$I(\text{OECD}) = -65.7368 + 74.7434 * \log_{10}(x); \quad R^2 = 1.00$$

$$I(\text{nisip}) = 22.8966 + 35.4119 * \log_{10}(x); \quad R^2 = 0.90$$

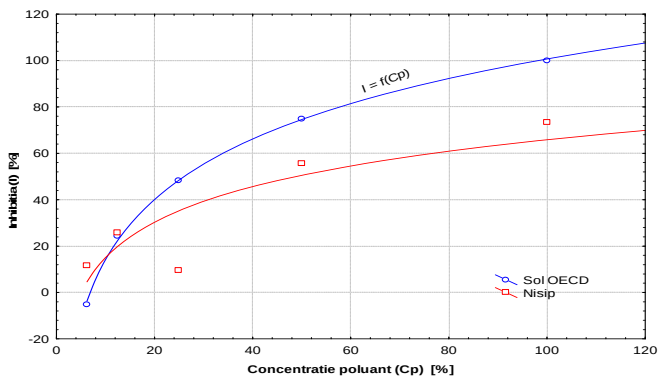


**Figura 23.** Corelația între concentrația de poluant Cp și inhibiția I a rapiței în cazul poluării solului cu Cd(II) și Zn(II)

Din fig.23. rezultă următoarea ecuație a curbei logaritmice precum și coeficientul de corelație  $R^2$ :

$$I(\text{OECD}) = -71.2881 + 80.3802 * \log_{10}(x); \quad R^2 = 0.95$$

$$I(\text{nisip}) = -81.8324 + 88.773 * \log_{10}(x); \quad R^2 = 0.92$$

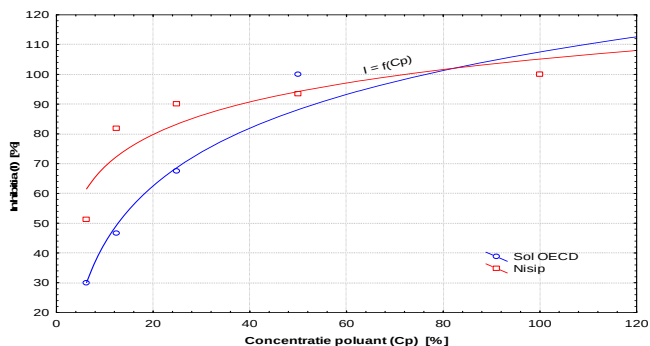


**Figura 24.** Corelația între concentrația de poluant Cp și inhibiția I a muștarului alb în cazul poluării solului cu Cd(II)

Din fig.24. rezultă următoarea ecuație a curbei logaritmice precum și coeficientul de corelație  $R^2$ :

$$I(\text{OECD}) = -72.7051 + 86.6751 * \log_{10}(x); R^2 = 0.92$$

$$I(\text{nisip}) = -35.861 + 50.8474 * \log_{10}(x); R^2 = 0.91$$

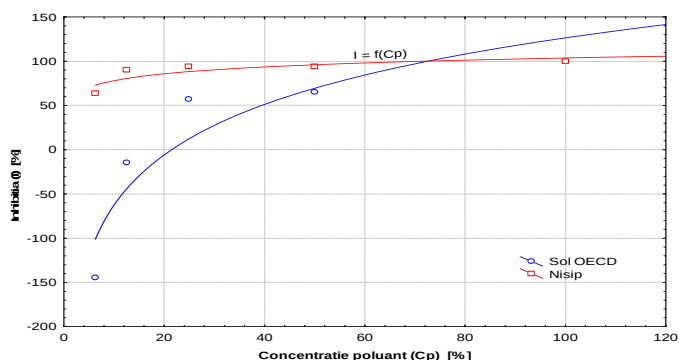


**Figura 25.** Corelația între concentrația de poluant Cp și inhibiția I a muștarului alb în cazul poluării solului cu Zn(II)

Din fig.25. rezultă următoarea ecuație a curbei logaritmice precum și coeficientul de corelație  $R^2$ :

$$I(\text{OECD}) = -21.1546 + 64.3366 * \log_{10}(x); R^2 = 0.86$$

$$I(\text{nisip}) = 32.7052 + 36.2176 * \log_{10}(x); R^2 = 0.73$$

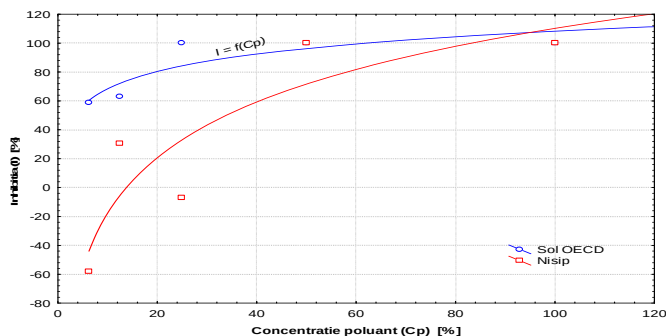


**Figura 26.** Corelația între concentrația de poluant Cp și inhibiția I a muștarului alb în cazul poluării solului cu Cd(II) și Zn(II)

Din fig. 26. rezultă următoarea ecuație a curbei logaritmice precum și coeficientul de corelație  $R^2$ :

$$I(\text{OECD}) = -251.7619 + 189.0944 * \log_{10}(x); \quad R^2 = 0.75$$

$$I(\text{nisip}) = 52.5596 + 25.5855 * \log_{10}(x); \quad R^2 = 0.67$$

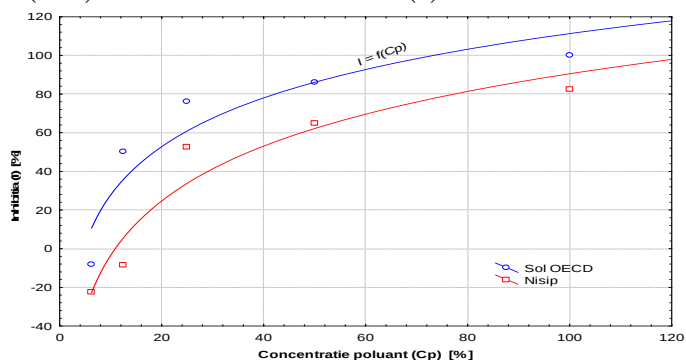


**Figura 27.** Corelația între concentrația de poluant Cp și inhibiția I a spanacului în cazul poluării solului cu Cd(II)

Din fig.27. rezultă următoarea ecuație a curbei logaritmice precum și coeficientul de corelație  $R^2$ :

$$I(\text{OECD}) = 28.6383 + 39.8178 * \log_{10}(x); \quad R^2 = 0.70$$

$$I(\text{nisip}) = -146.074 + 128.1568 * \log_{10}(x); \quad R^2 = 0.80$$

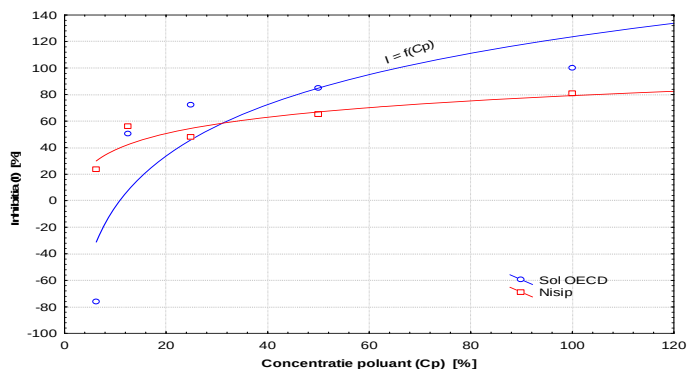


**Figura 28.** Corelația între concentrația de poluant Cp și inhibiția I a spanacului în cazul poluării solului cu Zn(II)

Din fig.28. rezultă următoarea ecuație a curbei logaritmice precum și coeficientul de corelație  $R^2$ :

$$I(\text{OECD}) = -55.9837 + 83.6401 * \log_{10}(x); \quad R^2 = 0.76$$

$$I(\text{nisip}) = -97.6969 + 94.1066 * \log_{10}(x); \quad R^2 = 0.84$$



**Figura 29.** Corelația între concentrația de poluant Cp și inhibiția I a spanacului în cazul poluării solului cu Cd(II) și Zn(II)

Din fig.29. rezultă următoarea ecuație a curbei logaritmice precum și coeficientul de corelație  $R^2$ :

$$I(\text{OECD}) = -133.4399 + 128.5117 * \log_{10}(x); \quad R^2 = 0.67$$

$$I(\text{nisip}) = -2.5505 + 40.8921 * \log_{10}(x); \quad R^2 = 0.85$$

#### 4.5. Concluzii

Rata de germinație a semințelor de plante studiate și alungirea rădăcinilor acestora, a scăzut odată cu creșterea concentrației de poluant și a depins de tipul de sol și de poluant utilizat.

Semințele de rapiță au fost cel mai afectate de toxicitatea zincului, având o rată de germinație în cazul poluării cu zinc, pe solul OECD de 71,66% și pe nisip de 60%, iar lungimea rădăcinilor a scăzut semnificativ de la o concentrație a poluantului de 50%, respectiv de 25 mg/kg Cd și 3000 mg/kg Zn.

Semințele de muștar alb au avut cea mai redusă rată de germinație în cazul poluării solului cu zinc, pe solul OECD fiind de 55% în timp ce în cazul utilizării nisipului, cea mai redusă rată de germinație s-a înregistrat în cazul poluării solului cu ambele metale combinate, fiind de 48,33%. Semințele nu au mai germinat pe

solul OECD la o concentrație a zincului de 50% și la o concentrație a cadmiului și a celor două elemente combinate de 100%, în timp ce pe nisip, nu au mai germinat la o concentrație a zincului și a celor două elemente combinate de 100%. Lungimea medie a rădăcinilor a început să scadă semnificativ chiar de la o concentrație a poluantului de 25%, respectiv de 12,5 mg/kg Cd și 1500 mg/kg Zn, atât pe solul OECD cât și pe nisip.

Semințele de spanac au fost cel mai afectate de toxicitatea cadmiului (Cd), rata de germinație pe solul OECD fiind de 20% și pe nisip de 25%. Semințele nu au mai germinat pe solul OECD la o concentrație a cadmiului de 25% și la o concentrație a zincului și a celor două elemente combinate de 100%, în timp ce pe nisip nu au mai germinat la o concentrație a cadmiului (Cd) de 50%.

## **CAP. 5. STUDIU PRIVIND CAPACITATEA PLANTELOR DE A DECONTAMINA SOLUL POLUAT CU CADMIU (Cd) și ZINC (Zn)**

Principalul obiectiv al acestui studiu constă în elaborarea, realizarea, experimentarea și demonstrarea eficienței unui model experimental de fitoremediere în scopul decontaminării unui sit din municipiul Iași poluat cu Cadmiu (Cd) și Zinc (Zn).

Acest studiu s-a realizat în incinta unei case de vegetație special amenajată, amplasată în cadrul unei unități siderurgice din Iași și a constatat în găsirea celei mai favorabile plante autohtone privind înlăturarea ionilor de cadmiu ( $\text{Cd}^{2+}$ ) și de zinc ( $\text{Zn}^{2+}$ ) din sol precum și stabilirea complexului de lucruri care trebuie să însoțească și să stimuleze procesul de fitoremediere.

### **5.1. Materiale și reactivi**

#### **5.1.1. Solul poluat cu Cadmiu (Cd) și Zinc (Zn)**

Solul poluat cu Cadmiu (Cd) și Zinc (Zn) studiat a fost prelevat din incinta unei întreprinderi siderurgice din Iași și este caracterizat prin:

- un orizont A sub 20 cm grosime, urmat de un orizont C;
- conținut ridicat de incluziuni și material scheletic;
- volumul edafic variază între 27 % și 32 %, se caracterizează ca fiind mic;
- conținutul în humus înregistrează valori de 0,78 – 0,85 % și se caracterizează ca fiind foarte mic;
- conținutul în argilă variază în limite largi, 10 – 35 %.



Înainte de a fi pus în vasele de vegetație, s-a realizat o omogenizare a acestuia și s-au prelevat un număr de opt probe de sol pentru a se determina conținutul de Cd și Zn din sol. De asemenea au fost determinate și principalele caracteristici ale acestui sol.

### 5.1.2. Casa de vegetație

Casa de vegetație (fig. 30) este situată în incinta unității siderurgice și constă într-o încăpere de tipul unei sere, cu pereții și acoperișul din sticlă. În unele zone laterale, sticla lipsește pentru a permite pătrunderea curenților de aer.

### 5.1.3. Vase de vegetație

Vasele de vegetație (fig. 32) erau confecționate din tablă emailată având înălțimea de 30 cm și diametrul de 20 cm. La bază erau prevăzute cu un orificiu de 8 cm diametru care se acoperă, în momentul când vasele se umplu cu pământ, cu un disc metalic cu diametrul de 10 cm. La bază, vasele au o margine care permite așezarea pe un vas colector, confecționat tot din tablă emailată, care are rolul de a reține apa care se scurge din vasul de vegetație. Fiecare vas a fost numerotat pentru a putea fi ușor identificat în timpul executării cercetării.



**Figura 30.** Casa de vegetație



**Figura 31.** Vedere în interiorul casei de vegetație

### 5.1.4. Semințe de plante

Plantele utilizate în decontaminarea solului poluat cu Cadmiu și Zinc studiat sunt cele prezentate la cap. III și anume: *Brassica juncea* (muștarul indian), *Lactuca sativa* (salata), *Spinacia oleracea* (spanacul), *Triticum aestivum* (grâul), *Sinapsis alba* (muștarul alb), *Brassica napus* (rapița), *Cannabis sativa* (cânepa) și *Festuca arundinacea* (păiușul).

Semințele de plante au fost procurate prin comandă de la Laboratorul Central pentru Calitatea Semințelor și a Materialului Săditor din București, România.

Deoarece muștarul indian (*Brassica juncea*) este o plantă care nu crește în țara noastră, semințele le-am procurat prin comandă, de la Institutul Național de Germoplasmă din Beltsville, S.U.A. (National Germplasm Resources Lab., Plant Exchange Officer).

## 5.2. Metode și aparatură

### 5.2.1. Determinarea cantității de poluant din sol

Determinarea conținutului total de cadmiu (Cd) și zinc (Zn) din probele de sol s-a determinat folosind o metoda de dezagregare a solului, *conform SR ISO 14869 – 1 din 2001*.

Proba uscată și măcinată a fost pretratată pentru a distruge materia organică. Mineralizarea probei de sol s-a realizat prin dezagregarea acesteia cu un amestec de acid nitric și acid clorhidric la temperatura de 105°C. După mineralizare, probele au fost filtrate, diluate la volumul dorit și apoi s-a determinat conținutul de cadmiu și de zinc utilizând un spectrofotometru de absorbție atomică



**Figura 33.** Probele de sol mineralizate



**Figura 34.** Spectrofotometru de absorbție atomică

### 5.2.2. Determinarea cantității de poluant din părțile morfologice ale plantelor recoltate

Determinarea conținutului de Cd și Zn din plantele recoltate s-a determinat folosind o metodă de determinare, conform SR EN ISO 6869 din 2002, prin spectrometrie de absorbție atomică.

Proba supusă analizei a fost uscată la etuvă (fig. 35) timp de 24 h la o temperatură de 60°C și apoi mojarată (fig. 36) în vederea mineralizării.



**Figura 35.** Etuva



**Figura 36.** Mojararea probei  
de plantă

Proba mojarată a fost dizolvată în acid nitric ( $\text{HNO}_3$ ) și apoi mineralizată la o temperatură de  $105^\circ\text{C}$ .

După mineralizare, probele au fost filtrate, diluate la volumul dorit, urmând apoi aspirarea în flacără aer-acetilenă a unui spectrometru de absorbție atomică.



**Figura 37.** Mineralizarea probelor



**Figura 38.** Mineralizarea  
probelor

S-a măsurat absorbanta fiecărui element prin comparare cu absorbanta soluțiilor de etalonare ale aceluiași element.

### 5.3. Date experimentale obținute în casa de vegetație

Experimentele în casa de vegetație au constatat în găsirea celei mai favorabile plante autohtone, privind înlăturarea ionilor de  $\text{Cd}^{2+}$  și  $\text{Zn}^{2+}$  din sol.

Experimentele au fost realizate în condiții de seră, similare cu condițiile în câmp, dar cu controlul parametrilor: temperatură ( $25 \pm 3^\circ\text{C}$ ), radiația solară ( $3500 \pm 400$  lux), umiditatea relativă ( $70 \pm 10\%$ ) și ventilația aerului (ventilație naturală în funcție de condițiile atmosferice). Toate vasele de vegetație au beneficiat în mod uniform de aceste condiții atmosferice.

Solul poluat cu Cd și Zn a fost preluat din incinta întreprinderii siderurgice, de la suprafață și până la adâncimea de 30 cm. Conținutul inițial de Cd și de Zn din probele de sol prelevate se prezintă în tabelul nr. 6.

**Tabelul 6.** Conținutul inițial de cadmiu și de zinc din sol

| <i>Proba de sol</i> | <i>Conținut metal<br/>(mg/kg s.u.)</i> |             |
|---------------------|----------------------------------------|-------------|
|                     | <i>Cadmiu</i>                          | <i>Zinc</i> |
| P1                  | 1.48                                   | 151.29      |
| P2                  | 1.66                                   | 141.70      |
| P3                  | 1.64                                   | 156.66      |
| P4                  | 1.12                                   | 146.62      |
| P5                  | 1.12                                   | 141.52      |
| P6                  | 1.98                                   | 147.19      |
| P7                  | 1.84                                   | 144.68      |
| P8                  | 1.74                                   | 149.62      |

Au fost determinate apoi principalele proprietăți fizico-chimice ale solului poluat cu cadmiu (Cd) și zinc (Zn) conform metodelor prezentate la punctul 5.2. iar rezultatele obținute se prezintă în Tab. nr. 7.

**Tabelul 7.** Proprietățile fizico-chimice ale solului poluat cu cadmiu (Cd) și zinc (Zn)

| <b>Principalele<br/>caracteristici ale solului</b> | <b>Proba de sol analizată</b>                      |                                                    |
|----------------------------------------------------|----------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
|                                                    | <b>P2</b>                                          | <b>P8</b>                                          |
| pH                                                 | 6,86                                               | 6,98                                               |
| Umiditate (%)                                      | 10,95                                              | 9,32                                               |
| Granulozitate (%)                                  | - grosier: 23,20<br>- mediu: 61,60<br>- fin: 15,20 | - grosier: 24,00<br>- mediu: 61,20<br>- fin: 14,80 |
| COT (mg/kg s.u.)                                   | 6492                                               | 6986                                               |
| Humus (mg/kg s.u.)                                 | 11361                                              | 12225                                              |
| Ptotal (mg/kg s.u.)                                | 299                                                | 308                                                |
| Ktotal (mg/kg s.u.)                                | 64                                                 | 76                                                 |
| Ntotal (mg/kg s.u.)                                | 586                                                | 602                                                |
| Azotați (mg/kg s.u.)                               | 14,94                                              | 12,04                                              |
| Azotiți (mg/kg s.u.)                               | 0,62                                               | 0,84                                               |
| Sulfati (mg/kg s.u.)                               | 1232                                               | 1184                                               |
| Cloruri (mg/kg s.u.)                               | 40,62                                              | 38,92                                              |

Plantele implicate în procesul de fitoremediere (fig. 39), prezentate la cap.3, au fost cultivate în vase de vegetație emailate, în condiții de seră, fiind irigate cu o cantitate constantă de apă la fiecare 3 zile, pe întreaga perioadă a experimentului de

70 zile. Apa folosită la udare nu a conținut substanțe nutritive. Excesul de apă care a trecut în vasul colector s-a folosit la udarea în continuare a vasului de vegetație respectiv.

Fiecare specie de plantă a fost semănată în 4 repetiții iar în fiecare vas de vegetație au fost puse câte 10 semințe. Plantele au răsărit după 4 – 5 zile de la semănat, cu excepția spanacului care a răsărit după 14 zile și a salatei care a răsărit după 20 zile.

În timpul perioadei de vegetație am făcut observații și determinări asupra plantelor cultivate ce au constatat în măsurători biometrice, determinarea gradului de înfrățire, a numărului de plante atacate de boli sau dăunători etc.

Recoltarea plantelor s-a realizat la sfârșitul perioadei de vegetație, după 10 săptămâni de la semănat. Plantele recoltate le-am separat pe părți morfologice (fig. 40) și le-am cântărit cu balanța PRECISA XT 220A (fig. 41), care are o eroare de 0,001 g, în vederea determinării producției de biomasă.

Rata de germinare a semințelor, măsurătorile biometrice și producția de biomasă pentru fiecare specie de plantă studiată, se prezintă în tabelul nr. 8.

După determinarea producției de biomasă a fiecărei specii de plante studiate, am determinat conținutul de Cd și de Zn din părțile morfologice ale plantelor precum și conținutul de Cd și de Zn rămas în sol după recoltarea plantelor.



**Figura 40.** Plantele recoltate și separate pe părți morfologice

Conținutul de cadmiu (Cd) și de zinc (Zn) atât în probele de sol cât și în probele de plante l-am determinat prin Spectrometrie de Absorbție Atomică, după mineralizarea prealabilă a probelor.

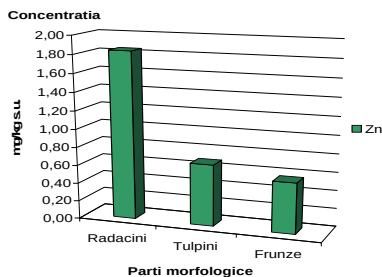
**Tabelul 8.** Germinația semințelor, măsurători biometrice  
și producția de biomasă

| <i>Specia<br/>de plantă</i>                                                                       | <i>Rata de<br/>germinare (%)</i> | <i>Măsurători<br/>biometrice<br/>(cm)</i> | <i>Producția<br/>de biomasă<br/>(g)</i> |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------------|-----------------------------------------|
| Muștarul Indian<br>( <i>Brassica juncea</i> ,<br>soi PI 173874,<br>țara de origine India – Delhi) | 90                               | 6.20                                      | 53.497                                  |
| Muștarul Indian<br>( <i>Brassica juncea</i> ,<br>soi PI 649123,<br>țara de origine SUA – Iowa)    | 75                               | 9.50                                      | 42.389                                  |
| Salata<br>( <i>Lactuca sativa</i> )                                                               | 10                               | 8.00                                      | 6.632                                   |
| Grâu<br>( <i>Triticum aestivum</i> )                                                              | 100                              | 41.50                                     | 147.435                                 |
| Spanac<br>( <i>Spinacia oleracea</i> )                                                            | 50                               | 10.00                                     | 11.383                                  |
| Rapița<br>( <i>Brassica napus</i> )                                                               | 63                               | 24.00                                     | 120.926                                 |
| Cânepa<br>( <i>Cannabis sativa</i> )                                                              | 73                               | 85.00                                     | 144.450                                 |
| Păiuș<br>( <i>Festuca arundinacea</i> )                                                           | 100                              | 49.00                                     | 168.363                                 |

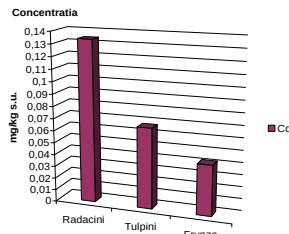
#### 5.4. Interpretarea datelor experimentale

După cum se poate observa în tabelul nr. 7, solul studiat este un sol degradat datorită pH-ului relativ scăzut, conținutului ridicat de nisip și de praf, precum și concentrației scăzute în humus și substanțe nutritive.

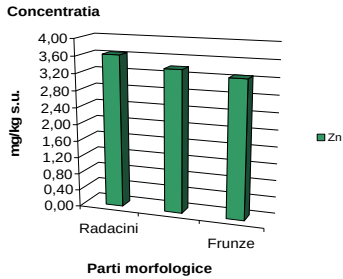
Concentrația de ioni de cadmiu ( $\text{Cd}^{2+}$ ) și de zinc ( $\text{Zn}^{2+}$ ) prezentă în părțile morfologice ale plantelor după recoltare se poate observa în figurile 42 - 57.



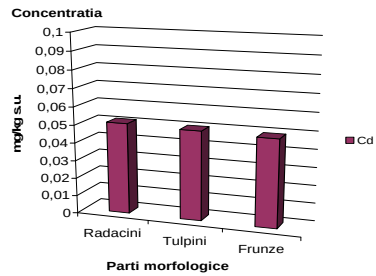
**Figura 44.** Concentrația de Zn(II)  
în rădăcinile, tulpinile și frunzele de muștar  
Indian (origine SUA)



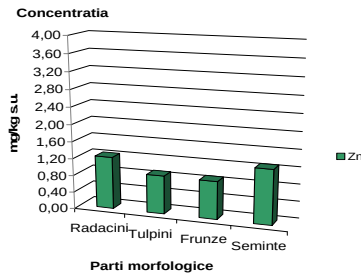
**Figura 45.** Concentrația de Cd(II)  
în rădăcinile, tulpinile și frunzele de  
muștar Indian (origine SUA)



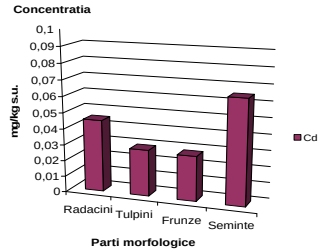
**Figura 46.** Concentrația de Zn(II) în rădăcinile, tulpinile și frunzele de salata



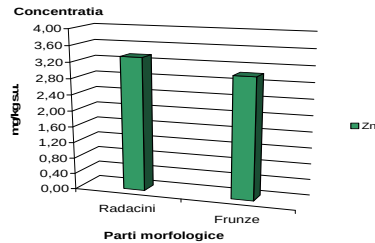
**Figura 47.** Concentrația de Cd(II) în rădăcinile, tulpinile și frunzele de salata



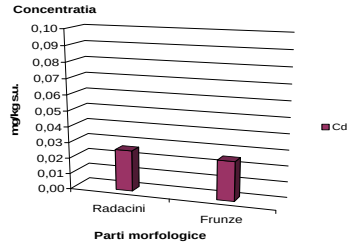
**Figura 52.** Concentrația de Zn(II) în rădăcinile, tulpinile, frunzele și semințele de rapiță



**Figura 53.** Concentrația de Cd(II) în rădăcinile, tulpinile, frunzele și semințele de rapiță



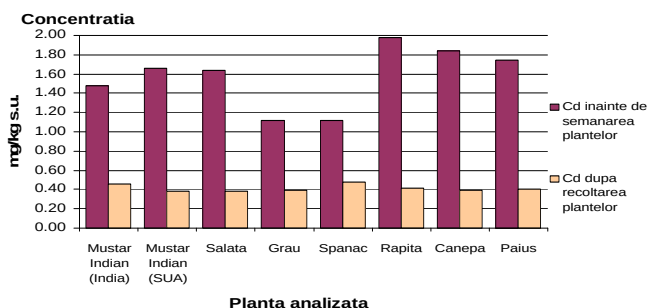
**Figura 56.** Concentrația de Zn(II) în rădăcinile și frunzele de păiuș



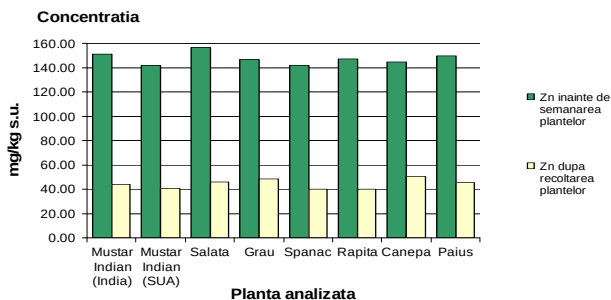
**Figura 57.** Concentrația de Cd(II) în rădăcinile și frunzele de păiuș

După cum se poate observa din figurile prezentate mai sus (fig.42-57) cele mai mari cantități de cadmiu (Cd) și de zinc (Zn) au fost acumulate în rădăcini iar în cazul plantelor care au făcut semințe (rapita și cânepa) în semințe. Toate plantele au prezentat o mare afinitate pentru zinc (Zn).

În Fig.58 și Fig.59 se poate observa concentrația de ioni de  $\text{Cd}^{2+}$  și de  $\text{Zn}^{2+}$  conținută în sol înainte și după recoltarea plantelor studiate.



**Figura 58.** Concentrația de Cd(II) în sol înainte de semănarea și după recoltarea plantelor



**Figura 59.** Concentrația de Zn(II) în sol înainte de semănarea și după recoltarea plantelor

Concentrația de ioni de  $\text{Cd}^{2+}$  și de  $\text{Zn}^{2+}$  conținuți în sol după recoltarea plantelor analizate în context cu Ordinul 756/1997 referitor la „Aprobarea reglementării privind evaluarea poluării mediului”, arată că solul analizat a fost decontaminat folosind toate plantele studiate, dar maximum ratei de înlăturare a metalului a fost obținut de rapita atât pentru cadmiu cât și pentru zinc.



## 5.6. Concluzii

Decontaminarea solului poluat cu Cadmiu (Cd) și Zinc (Zn) folosind fitoremedierea este o metodă optimă dacă condițiile experimentale și plantele implicate sunt bine selectate.

Toate plantele studiate (muștar indian, salată, spanac, grâu, rapiță, cânepă și păiuș) sunt adecvate pentru fitoremedierea solului contaminat cu cadmiu și zinc în condiții de seră: temperatură  $25 \pm 3^{\circ}\text{C}$ , intensitatea solară  $3500 \text{ lux} \pm 10\%$ , umiditatea relativă  $70 \pm 10 \%$  și ventilația aerului (ventilația naturală în funcție de condițiile atmosferice). Aceste plante au absorbit cantități de Cd și Zn din sol, ceea ce a condus la decontaminarea solului studiat și înscrierea lui în valori normale privind conținutul de Cd și Zn, conform Ordinului nr.756 din 1997 al MAPPM. Acest lucru s-a putut observa din rezultatele analizelor probelor de sol prelevate după recoltarea plantelor din vasele de vegetație, prezentate în Fig. 58 și în Fig. 59.

Distribuția ionilor de  $\text{Cd}^{2+}$  și de  $\text{Zn}^{2+}$  în rădăcini, tulpini, frunze și semințe prezintă mici diferențe între tipurile de plante dar cele mai mari cantități de metal acumulate (în special zinc) au fost în rădăcini și semințe.

Cea mai performantă plantă în înlăturarea ionilor de cadmiu și de zinc (absorbția metalului) a fost rapița (*Brassica napus*) și păiușul (*Festuca arundinacea*) în condițiile experimentale menționate mai sus.

## CAP. VI. STUDIU PRIVIND DECONTAMINAREA SOLULUI POLUAT CU CADMIU (Cd) și ZINC (Zn) ÎN CONDIȚII DE TEREN

Experimentele în condiții de teren s-au realizat în incinta unității siderurgice, în jurul halei de zincare, pe o suprafață de teren de cca. 4 ha, pe o perioadă de 2 ani. Am adoptat ca metodă de decontaminare a solului poluat cu ioni de cadmiu ( $\text{Cd}^{2+}$ ) și zinc ( $\text{Zn}^{2+}$ ) o floră mixtă: o plantă de cultură (rapița) în combinație cu flora spontană.

### 6.1. Lucrări preliminare efectuate

Experimentele în condiții de teren s-au realizat în incinta unei unități siderurgice (fig. 60 și fig. 61), în jurul halei de zincare, pe o suprafață de teren de cca. 4 ha, iar planta utilizată în fitoremedierea acestui teren poluat cu ioni de cadmiu ( $\text{Cd}^{2+}$ ) și de zinc ( $\text{Zn}^{2+}$ ) a fost rapița (*Brassica napus*).



**Figura 60.** Imagine inițială de ansamblu a terenului contaminat cu Cd și Zn



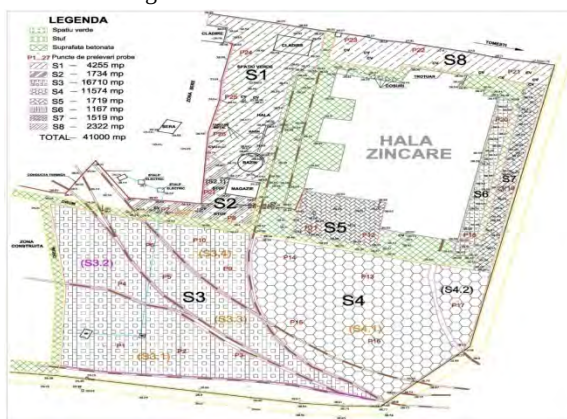
**Figura 61.** Imagine inițială de ansamblu a terenului contaminat cu Cd și Zn

Înainte de începerea experimentelor în câmp, suprafața de teren cercetată, situată în jurul halei de zincare, am împărțit-o în sole (Fig. 62).

Pe fiecare solă am identificat toate porțiunile de teren pe care trebuie să se efectueze lucrări de nivelare, excavare, transport și depozitare.

De asemenea, am prelevat probe de sol și de plante (flora spontană), de pe întreaga suprafață luată în cercetare, în vederea determinării conținutului de Cd și Zn.

Probele de sol au fost prelevate de la două adâncimi: 0 – 5 cm și 20 – 30 cm și dintr-un număr total de 27 puncte de prelevare. Punctele de prelevare a probelor de sol pot fi observate în Fig. 63.



**Figura 62.** Schița sitului contaminat luat în studiu împărțit pe sole

## **6.2. Tehnica experimentală aplicată**

### **6.2.1. Primul an de experimente în condiții de teren**

Principalele lucrări efectuate în scopul decontaminării solului poluat cu cadmiu (Cd) și zinc (Zn) au constat în:

➤ Modelarea suprafețelor

Au fost modelate toate suprafețele de teren care conțineau denivelări formate din movile și zone depresionare.

➤ Transportul deșeurilor grosiere

Transportul deșeurilor și a reziduurilor rezultate din modelarea suprafețelor s-a efectuat cu autobasculante cu capacitate de 20 mc.

➤ Destufizarea suprafețelor

Destufizarea suprafețelor ocupate de aceste plante a contat în următoarea succesiune de operații:

- a) tăierea manuală a stufului cu secera, așezarea în snopi, transportul acestora în zone compacte de depozitare;
- b) excavarea rizomilor cu ajutorul excavatorului pe șenile, strângerea lor manuală și transportul în zonele de depozitare;
- c) incinerarea tulpinilor și a rizomilor de stuf;
- d) transportul cenușii rezultate de la ardere, odată cu materialul încărcat în autobasculante.

➤ Nivelarea suprafețelor

Nivelarea a avut ca scop asigurarea unor pante continue de curgere a apei la suprafața terenului și, prin aceasta, asigurarea unui regim uniform de apă, aer și temperatură în vederea valorificării la maxim a potențialul productiv al solului.

➤ Aprovizionarea cu sămânță, îngrășăminte și pesticide

Sămânța de rapiță achiziționată, în cantitate de 40 kg, a fost din soiul Gabriela și aparține categoriei biologice C1 (certificată 1).

Îngrășământul chimic cumpărat a fost azotatul de amoniu, sub formă granulată, ambalat în saci de 50 kg.

Pesticidele achiziționate au fost: erbicidul Clinic 360 SR pentru combaterea totală a plantelor; erbicidul Gramigol 10 CE pentru combaterea buruienilor monocotiledonate; insecticidul Actara în doză de 1 plic dizolvat în 7 l apă pentru combaterea dăunătorilor la rapiță.

➤ Pregătirea patului germinativ

S-a realizat cu ajutorul unei grape cu discuri tractate mecanic de un tractor.

➤ Semănatul

Semănătoarea folosită a fost de tipul SUP-29 fiind echipată cu o lansetă de

zale cu rolul de a acoperi semințele cu pământ.

➤ Semănatul manual

Acest tip de semănare a suprafețelor a fost aplicată acolo unde nu s-a putut folosi semănatul mecanic.

➤ Tăvălugitul suprafețelor semănate

Această operație s-a executat manual, cu un tăvălug de lățime 70 cm și o greutate de circa 100 kg, confecționat special pentru execuția acestei lucrări.

➤ Administrarea îngrășămintelor

S-a realizat după răsărirea plantelor de rapiță, când acestea se aflau în stadiul de două frunze. Îngrășământul conținea în special azotat de amoniu ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) în cantitate de 120 kg/ha N (substanță activă) dar și fosfor asimilabil ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ).

➤ Tratament contra dăunătorilor

S-a efectuat folosindu-se insecticidul Astarta, administrat cu motopulverizatorul cu presiune RURIS P20 purtat în spate.

➤ Monitorizarea dezvoltării culturii de rapiță

Urmărirea permanentă a dezvoltării rapiței semănate a scos în evidență următoarele aspecte: răsăritul rapiței (peste 75 % din plante răsărite) s-a produs la circa zece zile după semănat; densitatea plantelor, a fost notată în două faze: după răsărirea completă când plantele se aflau în stadiu de două frunze adevărate și atunci când au început să apară tulpinile florifere.

➤ Identificarea speciilor de ierburi din flora spontană

Pe întreaga suprafață au apărut și s-au dezvoltat un număr mare de specii de ierburi din flora spontană care, de cele mai multe ori, au depășit în talie și robustețe specia de rapiță semănată. A fost determinată prezența a 40 de specii de buruieni.

➤ Lucrări de întreținere și exploatare

Lucrările de întreținere și exploatare, corespunzătoare culturii rapiței pentru această perioadă sunt irigatul, combaterea bolilor, dăunătorilor și a buruienilor.

➤ Monitorizarea culturii mixte rapiță + ierburi din flora spontană

În cadrul monitorizării culturii mixte rapiță + ierburi din flora spontană s-a urmărit creșterea și dezvoltarea plantelor de rapiță precum și a principalelor ierburi care au avut o răsărire și densitate semnificativă pe fiecare solă.

➤ Monitorizarea conținutului de cadmiu și zinc din probele de plante

Această operație s-a făcut prin prelevarea de probe de plante. Au fost recoltate cele mai răspândite plante din fiecare solă.

➤ Prelevarea de probe de sol

Probele de sol au fost prelevate din aceleași puncte de prelevare stabilite inițial, în timpul perioadei de vegetație a plantelor (la 1 lună, 3 luni și 5 luni de la semănat) și după recoltarea plantelor. Determinările privind conținutul de cadmiu

(Cd) și de zinc (Zn) din sol s-au efectuat în laborator printr-o metodă de dezagregare a solului și apoi prin spectrometrie de absorbție atomică.

➤ Lucrări de întreținere și exploatare

Lucrările efectuate au cuprins: recoltarea plantelor (după 6 luni de la semănat), combaterea stufului și scarificarea – afânarea terenului.

➤ Prelevarea de probe de sol după recoltarea plantelor

S-a executat ultima prelevare de probe de sol, la două adâncimi: 0-5 cm și 20-30 cm și s-a analizat conținutul de Cd și Zn din acestea.

### **6.2.2. Al doilea an de experimente în condiții de teren**

În urma lucrărilor întreprinse, a monitorizării conținutului în cadmiu și zinc din sol și plante precum și a concluziilor trase la sfârșitul primului an de experimente în condiții de teren, am stabilit ca în al doilea an de experimente, să folosesc următoarea tehnică de depoluare:

- pregătirea terenului prin lucrări de afânare cu scarificatorul, în vederea refacerii unor însușiri fizice ale acestuia;
- lucrării de discuit executate perpendicular una pe alta în vederea obținerii unui pat germinativ bine pregătit;
- semănatul a două specii de plante de cultură din familia *Brassicaceae*: rapița de primăvară și muștar care împreună cu buruienile specifice de pe aceste soluri să alcătuiască o cultură mixtă cu un mare potențial de depoluare;
- folosirea îngrășămintelor chimice complexe pentru îmbogățirea solului în substanțe nutritive;
- folosirea erbicidelor în paralel cu lucrările de destufizare;
- stabilirea unei scheme de udare în caz de secetă prelungită.

### **6.3. Date experimentale obținute**

Cercetările au început prin prelevarea de probe de sol de la adâncimea de 5 și 30 cm, în vederea determinării conținutului de cadmiu (Cd) și de zinc (Zn). Determinările s-au efectuat în laborator printr-o metodă de dezagregare a solului [SR ISO 14869-1/2001] și apoi prin spectrometrie cu absorbție atomică [SR EN ISO 6869/2002]. Rezultatul analizelor la probele de sol inițiale, se prezintă în tabelul nr. 9.

**Tabelul 9.** Rezultatele analizelor probelor de sol

| Sola | Adâncimea<br>(cm) | Conținut metal<br>(mg/kg s.u.) |        |
|------|-------------------|--------------------------------|--------|
|      |                   | Cadmium                        | Zinc   |
| S1   | 0 – 5             | 44.32                          | 620.84 |
|      | 20 – 30           | 77.58                          | 548.90 |
| S2-1 | 0 – 5             | 10.10                          | 272.44 |
|      | 20 – 30           | 6.74                           | 180.24 |
| S2-2 | 0 – 5             | 13.61                          | 472.10 |
|      | 20 – 30           | 12.24                          | 438.64 |
| S3-1 | 0 – 5             | 14.56                          | 486.14 |
|      | 20 – 30           | 14.22                          | 462.18 |
| S3-2 | 0 – 5             | 8.72                           | 786.24 |
|      | 20 – 30           | 16.94                          | 842.10 |
| S3-3 | 0 – 5             | 24.82                          | 502.26 |
|      | 20 – 30           | 11.02                          | 398.21 |
| S3-4 | 0 – 5             | 4.56                           | 459.80 |
|      | 20 – 30           | 9.94                           | 340.12 |
| S4-1 | 0 – 5             | 4.24                           | 402.00 |
|      | 20 – 30           | 2.36                           | 368.02 |
| S4-2 | 0 – 5             | 9.40                           | 256.48 |
|      | 20 – 30           | 8.82                           | 196.00 |
| S5   | 0 – 5             | 7.72                           | 400.84 |
|      | 20 – 30           | 12.60                          | 398.08 |
| S6   | 0 – 5             | 6.80                           | 186.44 |
|      | 20 – 30           | 5.50                           | 144.08 |
| S7   | 0 – 5             | 8.40                           | 420.60 |
|      | 20 – 30           | 4.32                           | 286.90 |
| S8   | 0 – 5             | 11.10                          | 480.20 |
|      | 20 – 30           | 17.30                          | 320.10 |

Un aspect deosebit de interesant a fost constatarea prezenței, pe toată suprafața terenului poluat, a unui număr mare de specii de ierburi din flora spontană. Aceste specii au fost identificate și, pentru fiecare din ele, s-a stabilit prin observații vizuale gradul de răspândire (tabel 12). Se observă că, cea mai mare răspândire o aveau *Ambrosia artemisiifolia*, *Agropyron repens*, *Cirsium arvense*, *Calamagrostis epigeios* și *Phragmites communis*.

În același timp cu prelevarea probelor de sol au fost recoltate și probe de plante din flora spontană care se găseau în punctele de recoltare a probelor de sol. Rezultatele analizelor probelor de plante sunt prezentate în Tabelul nr.11.

**Tabelul 11.** Rezultatele analizelor probelor de plante

| Sola | Conținut metal<br>(mg/kg s.u.) |        |
|------|--------------------------------|--------|
|      | Cadmium                        | Zinc   |
| S1   | 10.40                          | 337.48 |
| S2-1 | 2.20                           | 144.20 |
| S2-2 | 4.80                           | 95.70  |
| S3-1 | 2.60                           | 146.80 |
| S3-2 | 4.60                           | 214.45 |
| S3-3 | 5.80                           | 129.60 |
| S3-4 | 1.10                           | 319.80 |
| S4-1 | 1.10                           | 220.60 |
| S4-2 | 2.10                           | 162.44 |
| S5   | 1.80                           | 314.02 |
| S6   | 1.90                           | 94.56  |
| S7   | 2.20                           | 242.30 |
| S8   | 2.80                           | 198.22 |

Punctele de prelevare a plantelor au fost aceleași cu cele de sol. Rezultatele analizelor efectuate se pot observa în tab. nr.14.

| Sola și<br>suprafața<br>(mp) | Conținut de Zn (mg/kg s.u.) |          |       |       |         |       |
|------------------------------|-----------------------------|----------|-------|-------|---------|-------|
|                              | Planta analizată            |          |       |       |         |       |
|                              | Rapiț<br>a                  | Ambrosia | Pir   | Păiuș | Lucerna | Stuf  |
| S1 (4255)                    | 104.0                       | 200.0    | -     | -     | -       | -     |
| S2-1 (685)                   | 526.4                       | 620.2    | -     | -     | -       | 460.0 |
| S2-2<br>(1049)               | 280.4                       | -        | -     | -     | -       | 215.0 |
| S3-1<br>(5500)               | 412.6                       | 580.4    | -     | 637.4 | -       | -     |
| S3-2<br>(3265)               | 50.0                        | 170.8    | 298.2 | -     | 45.6    | -     |
| S3-3<br>(4060)               | 85.0                        | 116.2    | -     | 133.0 | -       | 22.0  |
| S3-4<br>(2361)               | 184.2                       | 268.2    | -     | -     | -       | -     |
| S4-1<br>(6200)               | 224.0                       | 254.32   | -     | -     | -       | -     |
| S4-2<br>(2863)               | 180.0                       | 302.6    | -     | -     | 306.8   | -     |
| S4-3<br>(1400)               | -                           | -        | -     | -     | -       | -     |
| S5 (495)                     | 290.0                       | 490.2    | 327.6 | -     | -       | -     |

|           |       |       |   |       |   |   |
|-----------|-------|-------|---|-------|---|---|
| S6 (1167) | 80.4  | -     | - | 100.8 | - | - |
| S7 (1519) | 96.0  | 120.2 | - | 148.0 | - | - |
| S8 (2322) | 850.0 | -     | - | 692.4 | - | - |

Monitorizarea dinamicii conținutului în Cd și Zn din sol s-a realizat prin prelevarea, la diferite perioade caracteristice fenofazelor de dezvoltare a culturii de rapiță, de probe de sol de la adâncimea de 5 și, respectiv, 30 cm. În total au fost efectuate un număr de 312 analize.

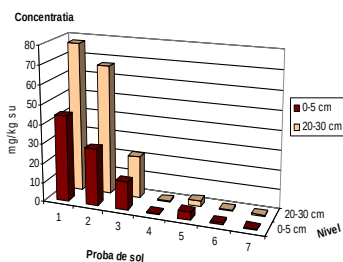
#### 6.4. Interpretarea datelor experimentale

Conținutul de Cd și de Zn din probele de plante analizate diferă de la o solă la alta. Această diferențiere este strâns legată de speciile de ierburi care au vegetat pe aceste sole precum și de conținutul în cadmiu și zinc din soluția solului.

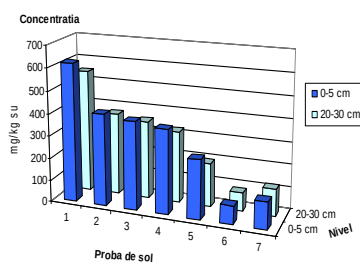
Totuși, deși aceste plante extrag din sol cantități importante de Cd și Zn, aceste cantități sunt insuficiente pentru ca decontaminarea solului cercetat să se producă într-o perioadă scurtă de timp. Din acest motiv, am adoptat ca metodă de decontaminare o floră mixtă, respectiv: o plantă de cultură (rapița) și ierburi (flora spontană) care să mărească absorbția de cadmiu (Cd) și zinc (Zn) din sol și să scurteze perioada de decontaminare a solului.

În plus, prin crearea unor condiții optime de vegetație, mărirea fertilității solului, administrarea de îngrășăminte etc. se vor obține cantități mari de substanță uscată și implicit o depoluare mai rapidă a terenului.

Dinamica conținutului în cadmiu și zinc din sol pe parcursul celor 2 ani de experim. în condiții de teren se poate obs. în fig de mai jos.

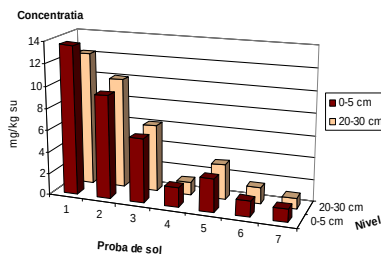


**Figura 65.** Reprezentarea grafică a dinamicii conținutului de Cd în sola S1

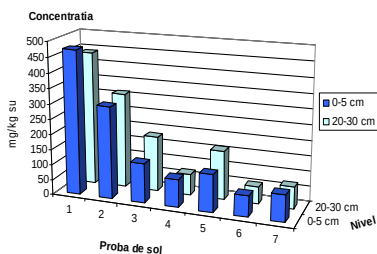


**Figura 66.** Reprezentarea grafică a dinamicii conținutului de Zn în sola S1

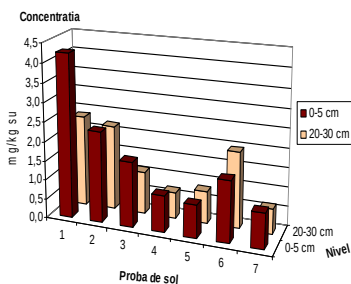




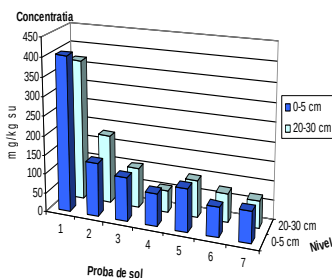
**Figura 69.** Reprezentarea grafică a dinamicii conținutului de Cd în sola S2-2



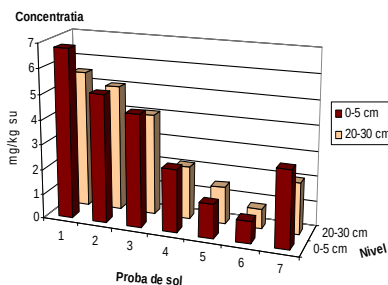
**Figura 70.** Reprezentarea grafică a dinamicii conținutului de Zn în sola S2-2



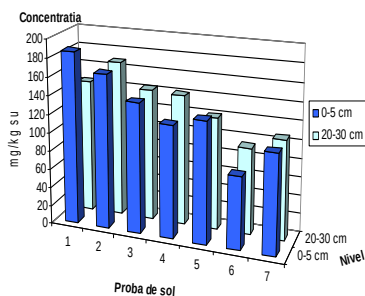
**Figura 79.** Reprezentarea grafică a dinamicii conț. de Cd în sola S4-1



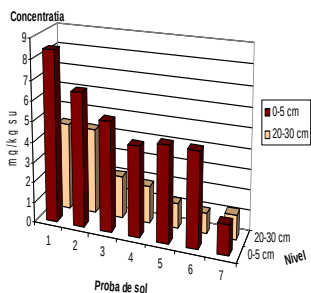
**Figura 80.** Reprezentarea grafică a dinamicii conț. de Zn în sola S4-1



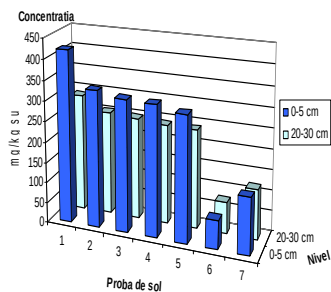
**Figura 85.** Reprezentarea grafică a dinamicii conținutului de Cd în sola S6



**Figura 86.** Reprezentarea grafică a dinamicii conț. de Zn în sola S6



**Figura 87.** Reprezentarea grafică a dinamicii conținutului de Cd în sola S7



**Figura 88.** Reprezentarea grafică a dinamicii conținutului de Zn în sola S7

## 6.5. Concluzii

Cercetările efectuate și prezentate în acest capitol permit evidențierea următoarelor concluzii:

- situl studiat se înscrie în vastul areal al suprafețelor din țara noastră cu contaminare „istorică”;
- cercetările privind conținutul în cationi de Cd și Zn din solul sitului studiat a pus în evidență prezența, într-un procent ce depășește 78 % din total, a unui nivel de poluare situat peste „pragul de intervenție” (Ordinul 756/1997);
- cationul dominant, atât sub aspectul toxicității cât și sub aspectul arealului de răspândire, este cationul de Cd;
- contaminarea cu Cd și cu Zn este, în principiu, superficială ceea ce scoate în evidență slaba mobilitate al acestor cationi în condițiile meteo și pedologice specifice sitului (au trecut un număr mare de ani de la încetarea activității generatoare de contaminanți);
- pe suprafața sitului au fost identificate un număr mare de specii de ierburi a căror dezvoltare și densitate arătau o bună adaptare la mediul poluat;
- pentru decontaminarea sitului dată fiind prezența abundentă a florii spontane trebuie să se aibă, în primul rând în vedere, metoda „fitoremedierii”.
- decontaminarea cea mai eficientă se obține atunci când fitoremedierea constă din cultivarea, pe solul pregătit conform normelor agrotehnice, a unei culturi hiperacumulatoare, pe fondul răsăririi naturale a florei spontane specifice sitului dacă între aceste două specii floristice nu există contradicții care să înhipe dezvoltarea uneia sau a alteia;

- în cazul studiat în lucrare, planta hiperacumulatoare a fost reprezentată de rapiță iar flora spontană a cuprins un număr mare de ierburi care creșteau în mod natural pe solul luat în studiu și a căror identificare a fost făcută;

- în urma aplicării metodei de fitoremediere din totalul de 100

% care reprezenta suprafața sitului, conform indicațiilor valorice din Ordinul 756/1997:

- 97 % a trecut din categoria solurilor poluate semnificativ în categoria solurilor nepoluate;

- 3 % a trecut din categoria solurilor poluate semnificativ în categoria solurilor poluate potențial semnificativ;

- 100 % a trecut din categoria solurilor poluate potențial semnificativ în categoria solurilor nepoluate.

## **CAP. 7. DETERMINAREA DIMENSIUNILOR FRACTALE ȘI BIOMETRICE ALE FRUNZELOR DE RAPIȚĂ (*BRASSICA NAPUS*)**

### **7.1. Elemente teoretice privind structura fractală**

Una din metodele cele mai fiabile și mai performante pentru analiza fractală a structurilor complexe este metoda box-counting. Ea presupune acoperirea obiectului cu cuburi de latura  $r$  și numărarea lor.

Metoda box-counting propriu-zisă împarte spațiul euclidian în cuburi de latura  $r$  și numără acele cuburi care conțin în interior puncte ale obiectului (dacă spațiul considerat este plan, imaginea se acoperă cu pătrate). Mărimea  $r$  este apoi micșorată și se numără din nou cuburile ce conțin puncte ale obiectului. Graficul  $\ln(N(r))$  la  $\ln(1/r)$  este o dreaptă. Panta acestei drepte dă dimensiunea capacitivă,  $D$  (ec.2).

Astfel, dimensiunea fractală se calculează cu următoarea ecuație:

$$D = - \lim_{r \rightarrow 0} \frac{\ln(N(r))}{\ln(r)} \quad (3)$$

Plecând de la aceste premize ne-am propus să cercetăm dimensiunile fractale și biometrice ale frunzelor de rapiță (*Brassica napus*) și observarea modificării acestora datorită toxicității cadmiului (Cd) și a zincului (Zn) individual și în combinație.

### **7.2. Baza și tehnica experimentală**

#### **7.2.1. Baza experimentală**

Experimentele s-au realizat într-o seră din cadrul Universității Warmia and Mazury, Facultatea de Protecția Mediului și Pescuit din Olsztyn, Polonia.



**Figura 91.** Vedere în interiorul serei în care s-au realizat experimentele

Solul utilizat la experimente a fost nisipul iar planta studiată a fost rapiță (*Brassica napus*). Înainte de începerea experimentelor solul a fost poluat cu soluții de cadmiu (Cd) și de zinc (Zn), individual și în combinație. În fiecare vas de vegetație au fost puse 9 kg de sol poluat cu metale grele și 25 de semințe de rapiță, aflate într-o aranjare prestabilită. În acest sens a fost folosită placa cu crampoane prezentată în fig. 92.



a. găuri de semănare



b. placa cu crampoane

**Figura 92.** Realizarea găurilor de semănare a plantelor de rapiță (*Brassica napus*) cu ajutorul plăcii cu crampoane

## 7.2.2. Tehnica experimentală

Variantele experimentale utilizate în cadrul acestui studiu sunt prezentate în tab. nr.16.

**Tabelul 16.** Variante experimentale

| Varianta experimentală | Tip poluant | Concentrația de metale grele (mg/kg) |
|------------------------|-------------|--------------------------------------|
| 1                      | 0           | 0                                    |

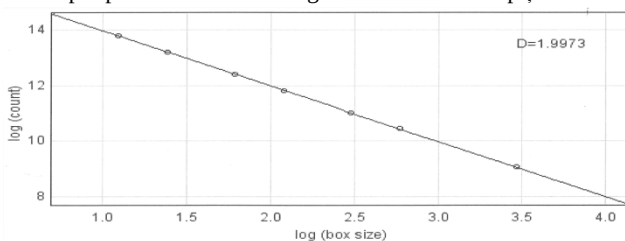
|   |         |            |
|---|---------|------------|
| 2 | Cd      | 1200       |
| 3 | Cd      | 2500       |
| 4 | Zn      | 500        |
| 5 | Zn      | 1200       |
| 6 | Cd + Zn | 700 + 500  |
| 7 | Cd + Zn | 700 + 1200 |

Toate vasele de vegetație au beneficiat de aceleași condiții de temperatură ( $25 \pm 5^\circ\text{C}$ ) și umiditate, fiind irigate la fiecare 3 zile. Plantele de rapiță au răsărit după patru zile de la semănat iar recoltarea lor s-a făcut după 2 luni de la semănat. După recoltare, plantele au fost separate pe părți morfologice și au fost determinate: producția de biomasă, dimensiunea fractală a frunzelor, lungimea și lățimea frunzelor, lungimea rădăcinilor și a tulpinilor pentru fiecare variantă experimentală în parte.

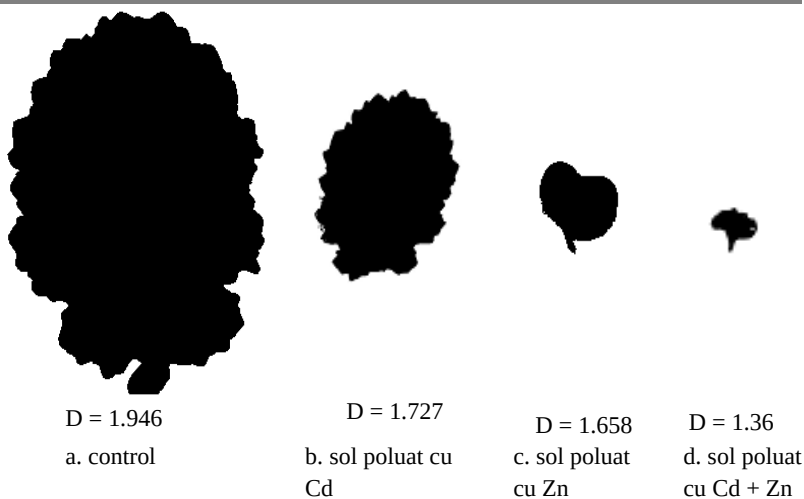
În vederea determinării dimensiunilor fractale ale frunzelor de rapiță, frunzele au fost scanate la rezoluția de 300 dpi iar imaginile scanate au fost apoi curățate de urme utilizând softul Paint. Lungimea, lățimea și aria frunzelor scanate au fost măsurate utilizând softul ImageTool 3.0 iar dimensiunile fractale au fost determinate utilizând softul ImageJ 1.38.

În fig. 93 se prezintă spre exemplificare modul de calcul al dimensiunii fractale în programul ImageJ 1.38 iar în fig. 94 o comparație între dimensiunile fractale ale frunzelor de rapiță pentru fiecare variantă experimentală în parte.

Determinarea dimensiunilor fractale ale frunzelor și realizarea de măsurători biometrice a constituit o tehnică deosebit de eficientă pentru evidențierea influenței pe care o are fitotoxicitatea metalelor grele studiate, respectiv Cd și Zn, la diferite concentrații asupra parametrilor morfologici a frunzelor de rapiță.



**Figura 93.** Calculul dimensiunii fractale în programul ImageJ 1.38.

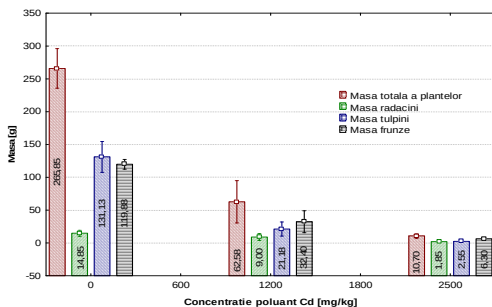


**Figura 94.** Comparație între dimensiunile fractale (D) ale frunzelor de rapiță pentru fiecare variantă experimentală studiată

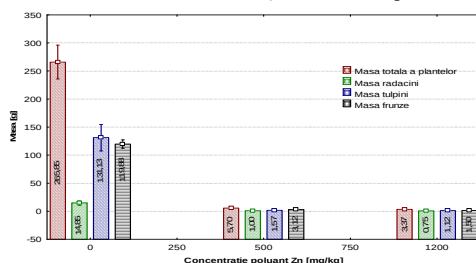
### 7.3. Rezultate și discuții

#### 7.3.1. Influența cadmiului și a zincului asupra producției de biomasă

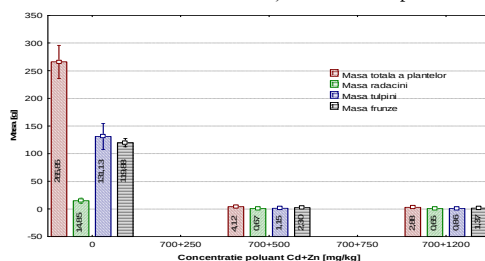
Producția de biomasă a plantelor de rapiță recoltate se poate observa, pentru fiecare variantă experimentală în parte, în Fig. 95 - 97. Cele mai mari cantități de biomasă au fost obținute în cazul poluării solului cu cadmiu (23.54%), în timp ce cele mai mici cantități au fost înregistrate în cazul poluării solului cu cele două metale combinate (1,08%).



**Figura 95.** Cantitatea de biomasă obținută în cazul poluării solului cu Cd(II)



**Figura 96.** Cantitatea de biomasă obținută în cazul poluării solului cu Zn(II)

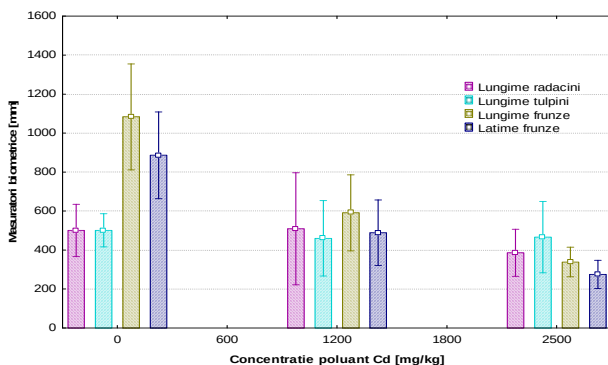


**Figura 97.** Cantitatea de biomasă obținută în cazul poluării solului cu Cd(II) și Zn(II)

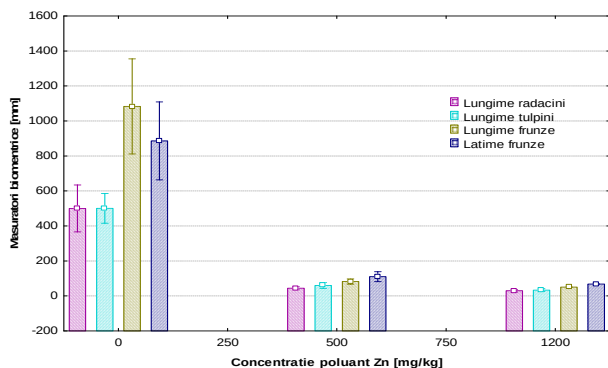
### 7.3.2. Influența cadmiului și a zincului asupra caracteristicilor biometrice

S-au efectuat și o serie de măsurători biometrice a plantelor de rapiță iar rezultatele obținute pot fi observate în fig.99-101.

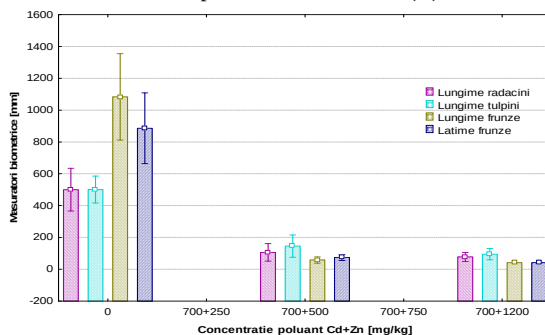
O scădere semnificativă a lungimii rădăcinilor s-a înregistrat în cazul poluării cu Zn la o concentrație de 1200 mg/kg (94.11%) în timp ce în cazul poluării cu Cd+Zn la 700+1200 mg/kg scăderea a fost de 84.50% comparativ cu proba martor. În cazul poluării cu Cd lungimea rădăcinilor a scăzut doar cu 22.87%.



**Figura 99.** Măsurători biometrice a plantelor de rapiță în cazul poluării solului cu Cd(II)



**Figura 100.** Măsurători biometrice a plantelor de rapiță în cazul poluării solului cu Zn(II)



**Figura 101.** Măsurători biometrice a plantelor de rapiță în cazul poluării solului

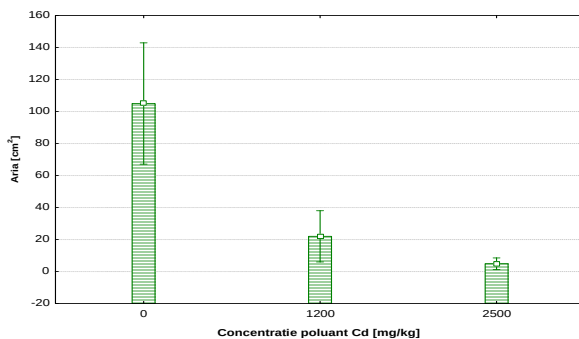


cu Cd(II) și Zn(II)

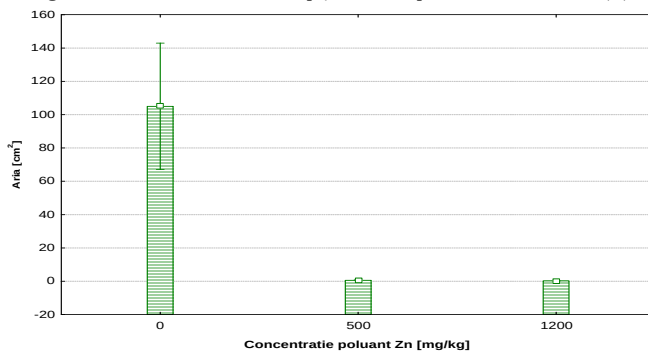
Tulpinile au fost afectate în același mod ca rădăcinile, scăderea cea mai semnificativă înregistrându-se în cazul poluării cu Zn, la concentrația de 1200 mg/kg în sol fiind de 93.29%. Astfel, lungimea tulpinilor a scăzut de la o lungime de 501,00 mm în cazul solului martor la o lungime medie a tulpinilor de rapiță de 33,65 mm în cazul poluării solului cu 1200 mg/kg Zn.

Frunzele au fost cel mai afectate de toxicitatea celor două metale combinate (96.22%) la o concentrație a poluantului în sol de 700+1200 mg/kg și apoi de toxicitatea zincului (95.30%) la o concentrație a poluantului în sol de 1200 mg/kg. În cazul poluării solului cu Cd (2500 mg/kg) lungimea frunzelor a scăzut cu 68.75%.

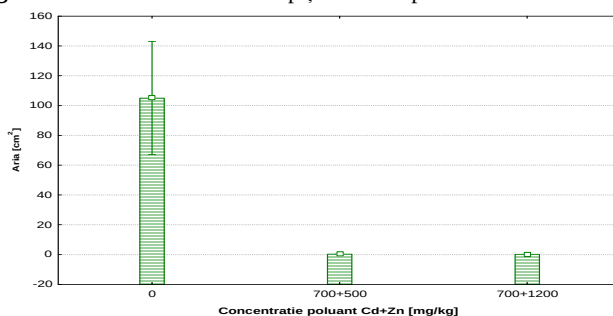
Dimensiunile cele mai mici ale frunzelor s-au înregistrat în cazul poluării solului cu cele două metale combinate, respectiv lungimea frunzelor de rapiță fiind de 41,00 mm, lățimea de 40,86 mm și aria de 0,20 cm<sup>2</sup> în timp ce pe solul nepoluat (martor), frunzele au avut o lungime de 1083,35 mm, o lățime de 886,22 mm și o arie de 89,20 cm<sup>2</sup>. Aria medie a frunzelor de rapiță pentru fiecare variantă experimentală se poate observa în Fig.102-104.



**Figura 102.** Aria frunzelor de rapiță în cazul poluării solului cu Cd(II)



**Figura 103.** Aria frunzelor de rapiță în cazul poluării solului cu Zn(II)



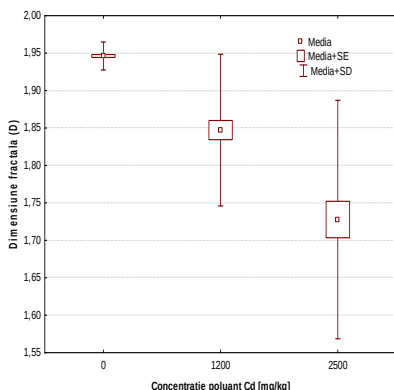
**Figura 104.** Aria frunzelor de rapiță în cazul poluării solului  
 cu Cd(II) și Zn(II)

### 7.3.3. Influența cadmiului și a zincului asupra dimensiunilor fractale

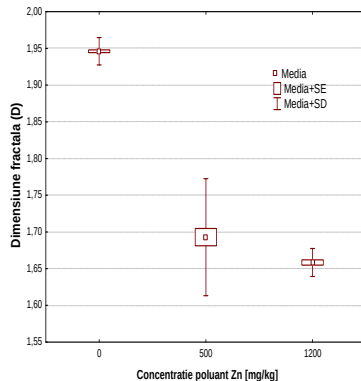
Pentru determinarea dimensiunilor fractale ale frunzelor au fost alese cele mai reprezentative 5 plante de rapiță din fiecare vas de vegetație, fiind scanate în total 370 de frunze de rapiță.

În fig.105-107 se pot observa dimensiunile fractale pentru fiecare variantă experimentală studiată ținând cont și de eroarea standard SD (standard deviation).

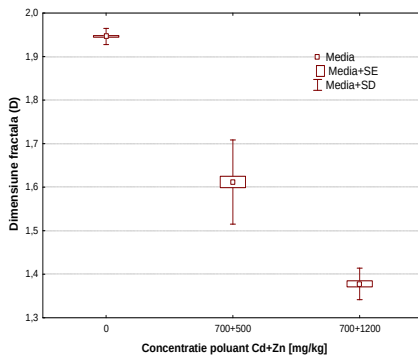
Cele mai reduse dimensiuni fractale sunt în cazul poluării cu amestec de cadmiu și zinc, având valoarea de 1,36 la solul cu o concentrație de 700 mg/kg Cd + 1200 mg/kg Zn și de 1,61 la solul cu o concentrație de 700 mg/kg Cd + 500 mg/kg Zn, comparativ cu valoarea medie a dimensiunii fractale (D) de la proba martor, care are valoarea de 1,94.



**Figura 105.** Dimensiunea fractală a frunzelor de rapiță în cazul poluării solului cu cadmiu



**Figura 106.** Dimensiunea fractală a frunzelor de rapiță în cazul poluării solului cu zinc



**Figura 107.** Dimensiunea fractală a frunzelor de rapiță în cazul poluării solului cu cadmiu și zinc

Valorile dimensiunii fractale a frunzelor de rapiță scad cu creșterea concentrației de poluant din sol și depind de tipul de poluant. În fig 95 s-au putut observa schimbările în forma frunzei și valoarea medie a dimensiunii fractale pentru fiecare variantă experimentală în parte.

După cum se poate observa cele mai mici dimensiuni fractale au fost înregistrate în cazul poluării solului cu Cd+Zn la concentrația de 700+1200 mg/kg. În cazul poluării solului cu Zn valorile dimensiunilor fractale au fost de 1.693 la o concentrație în sol de 500 mg/kg și 1.658 la o concentrație în sol de 1200 mg/kg. Cele mai mari dimensiuni fractale s-au înregistrat în cazul poluării solului cu Cd

respectiv 1.847 pentru o concentrație în sol de 1200 mg/kg și 1.727 pentru o concentrație în sol de 2500 mg/kg în comparație cu proba martor.

## 7.4. Concluzii

Cercetările efectuate și prezentate în acest capitol permit evidențierea următoarelor concluzii:

- atât dimensiunile fractale cât și caracteristicile biometrice ale plantelor de rapiță (*Brassica napus*) sunt influențate de concentrațiile de cadmiu și de zinc prezente în sol;
- cadmiul a avut cea mai mică influență asupra caracteristicilor biometrice și dimensiunilor fractale, în timp ce toxicitatea cele două metale combinate a afectat în mod semnificativ plantele de rapiță;
- cea mai mare cantitate de biomasă s-a obținut în cazul poluării solului cu 1200 mg/kg Cd fiind de 62,58 g iar cea mai mică cantitate s-a obținut în cazul poluării cu ambele metale fiind de 2,89 g. Pe solul nepoluat cu metale (proba martor) s-a obținut 265,85 g;
- dimensiunile fractale ale frunzelor de rapiță au avut valori cuprinse între 1,94 în cazul solului nepoluat (martor), 1,72 în cazul poluării cu cadmiu, 1,65 în cazul poluării cu zinc și 1,36 în cazul poluării solului cu ambele metale;
- dimensiunile cele mai mici ale frunzelor s-au înregistrat în cazul poluării solului cu cele două metale combinate, respectiv lungimea frunzelor de rapiță fiind de 41,00 mm, lățimea de 40,86 mm și aria de 0,20 cm<sup>2</sup> în timp ce pe solul nepoluat (martor), frunzele au avut o lungime de 1083,35 mm, o lățime de 886,22 mm și o arie de 89,20 cm<sup>2</sup>.

## CAP. 8. MODELAREA MATEMATICĂ A PROCESELOR DE DEPOLUARE PRIN FITOREMEDIERE

### 8.1. Baza experimentală

Studiul de modelare și optimizare a fost realizat după câteva teste preliminare efectuate pe două tipuri de soluri: un sol de seră (necontaminat) și un sol antropizat de proveniență industrială. Rezultatele preliminare au permis selectarea intervalului de variație pentru parametri de operare și au subliniat potențialul de aplicare a modelului obținut în condiții de contaminare controlate și pe soluri contaminate real.

În scopul controlării condițiilor de poluare artificială a fost utilizat numai solul de seră, după ce a fost omogenizat și adaptat condițiilor experimentale, conf.

matricei de design experimental prezentată în continuare.

Performanța plantei utilizate, respectiv rapița (*Brassica napus*) sau gradul de îndepărtare a Cd și Zn ( $Y_1$  și  $Y_2$ ) au fost evaluate utilizând următoarea formulă de calcul:

$$Y_{1,2\text{expB}} = \frac{m_{Cd,Zn,a}}{m_{Cd,Zn,i}} \cdot 100 = \frac{m_{Cd,Zn,i} - m_{Cd,Zn,r}}{m_{Cd,Zn,i}} \quad (6)$$

în care:

$Y_{1,2\text{expB}}$  = gradul de îndepărtare a Cd sau Zn, experimental, %

$m_{Cd,Zn,i}$  = cantitatea de Cd sau Zn adăugată în sol, mg

$m_{Cd,Zn,a}$  = cantitatea de Cd sau Zn acumulată în totalul de plantă recoltată, la sfârșitul experimentelor, mg

$m_{Cd,Zn,r}$  = cantit. de Cd sau Zn rămasa în sol, după recoltarea plantelor, mg

**Tabelul 17.** Nivelurile de variație ale parametrilor de operare

| Variabilele procesului |       |                       | Nivelul inferior | Nivelul central | Nivelul superior | Nivelul superior extins | Nivelul inferior extins |
|------------------------|-------|-----------------------|------------------|-----------------|------------------|-------------------------|-------------------------|
| Variabile codificate   |       |                       | -1*              | 0*              | 1*               | +                       | - 1.225                 |
|                        |       |                       |                  |                 |                  | 1.225*                  |                         |
| Variabile reale        |       |                       |                  |                 |                  |                         |                         |
| Conc. Cd               | $x_1$ | $z_1$ , mg/kg sol     | 1                | 3               | 5                | 5.450                   | 0.55                    |
| Conc. Zn               | $x_2$ | $z_2$ , mg/kg sol     | 100              | 350             | 600              | 656.25                  | 43.75                   |
| pH                     | $x_3$ | $z_3$ , unitati de pH | 6                | 7               | 8                | 8.225                   | 5.775                   |

\*valori codificate; ec. 5 permite conversia valorilor  $x_i$  codificate la valori  $z_i$  reale

(Soreanu et al., 2010)  $z_i = x_i \cdot \Delta z_i + z_{0i}$  (5)

în care  $\Delta z_i$  se refera la valoarea intervalului de variație și  $z_{0i}$  se refera la valoarea corespunzătoare nivelului central

Modelele matematice au fost obținute pe baza planificărilor experimentale prezentate în Tabelul 18.

**Tabelul 18.** Planificarea experimentală  
pentru evaluarea performanței plantei *Brassica napus*

| Nr. exp. | $x_1$<br>(codificata) | $x_2$<br>(codificata) | $x_3$<br>(codificata) |
|----------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 1        | -1.000                | -1.000                | -1.000                |
| 2        | 1.000                 | -1.000                | -1.000                |
| 3        | -1.000                | 1.000                 | -1.000                |
| 4        | 1.000                 | 1.000                 | -1.000                |
| 5        | -1.000                | -1.000                | 1.000                 |
| 6        | 1.000                 | -1.000                | 1.000                 |

|    |        |        |        |
|----|--------|--------|--------|
| 7  | -1.000 | 1.000  | 1.000  |
| 8  | 1.000  | 1.000  | 1.000  |
| 9  | 1.225  | 0.000  | 0.000  |
| 10 | -1.225 | 0.000  | 0.000  |
| 11 | 0.000  | 1.225  | 0.000  |
| 12 | 0.000  | -1.225 | 0.000  |
| 13 | 0.000  | 0.000  | 1.225  |
| 14 | 0.000  | 0.000  | -1.225 |
| 15 | 0.000  | 0.000  | 0.000  |
| 16 | 0.000  | 0.000  | 0.000  |
| 17 | 0.000  | 0.000  | 0.000  |

## 8.2. Rezultate și discuții

În tabelul nr. 19 sunt prezentate rezultatele privind gradul de îndepărtare a Cd și respectiv Zn.

Modelele empirice pentru calcularea gradului de îndepărtare a Cd și Zn în cazul *Brassica napus* ( $Y_{1calcB}$  și respectiv  $Y_{2calcB}$ ):

$$Y_{1calcB} = 0.707 - 0.312 x_1 + 0.530 x_3 + 0.275 x_1^2 - 0.530 x_1 x_3, R^2 = 95.6\%$$

$$Y_{2calcB} = 0.572 - 0.319 x_2 + 0.370 x_3 - 0.339 x_2 x_3, R^2 = 93.9\% \quad (8)$$

în care valorile calculate ale criteriilor de optimizare  $Y_{1calcB}$  și  $Y_{2calcB}$  sunt exprimate în unități naturale (reale) (%), iar variabilele  $x_1$ ,  $x_2$  și  $x_3$  au valori codificate.

**Tabelul 19.** Planificarea experimentală și rezultatele obținute pentru evaluarea performanței plantelor de *Brassica napus*

| Nr. exp. | $x_1$<br>(codificata) | $x_2$<br>(codificata) | $x_3$<br>(codificata) | $Y_{1expB}$<br>(%) | $Y_{2expB}$<br>(%) |
|----------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|--------------------|--------------------|
| 1        | -1.000                | -1.000                | -1.000                | 0.10               | 0.15               |
| 2        | 1.000                 | -1.000                | -1.000                | 0.56               | 0.28               |
| 3        | -1.000                | 1.000                 | -1.000                | 0.20               | 0.25               |
| 4        | 1.000                 | 1.000                 | -1.000                | 0.72               | 0.22               |
| 5        | -1.000                | -1.000                | 1.000                 | 2.40               | 1.80               |
| 6        | 1.000                 | -1.000                | 1.000                 | 0.43               | 1.47               |
| 7        | -1.000                | 1.000                 | 1.000                 | 2.20               | 0.31               |
| 8        | 1.000                 | 1.000                 | 1.000                 | 0.91               | 0.29               |
| 9        | 1.225                 | 0.000                 | 0.000                 | 0.76               | 0.70               |
| 10       | -1.225                | 0.000                 | 0.000                 | 1.70               | 0.78               |
| 11       | 0.000                 | 1.225                 | 0.000                 | 0.64               | 0.28               |
| 12       | 0.000                 | -1.225                | 0.000                 | 0.95               | 1.00               |
| 13       | 0.000                 | 0.000                 | 1.225                 | 1.20               | 0.90               |
| 14       | 0.000                 | 0.000                 | -1.225                | 0.00               | 0.00               |
| 15       | 0.000                 | 0.000                 | 0.000                 | 0.72               | 0.40               |
| 16       | 0.000                 | 0.000                 | 0.000                 | 0.75               | 0.42               |

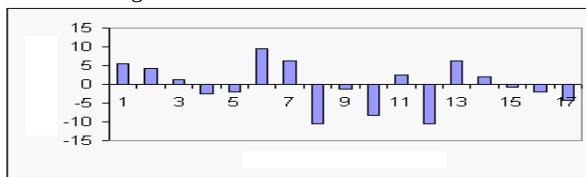
|    |       |       |       |      |      |
|----|-------|-------|-------|------|------|
| 17 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.80 | 0.48 |
|----|-------|-------|-------|------|------|

**Tabelul 20.** Diferențe obținute între valorile calculate ale  
criteriilor de optimizare și valorile experimentale

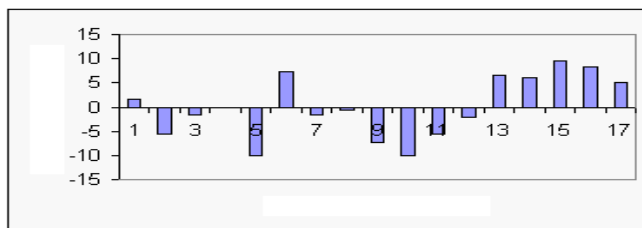
| Nr.<br>exp. | $Y_{1calcB}^* - Y_{1expB} (\%)$ | $Y_{2calcB}^{**} - Y_{2expB} (\%)$ |
|-------------|---------------------------------|------------------------------------|
| 1           | 0.13                            | 0.03                               |
| 2           | 0.1                             | -0.1                               |
| 3           | 0.03                            | -0.03                              |
| 4           | -0.06                           | 0                                  |
| 5           | -0.05                           | -0.2                               |
| 6           | 0.23                            | 0.13                               |
| 7           | 0.15                            | -0.03                              |
| 8           | -0.25                           | -0.01                              |
| 9           | -0.03                           | -0.13                              |
| 10          | -0.2                            | -0.21                              |
| 11          | 0.06                            | -0.1                               |
| 12          | -0.25                           | -0.04                              |
| 13          | 0.15                            | 0.12                               |
| 14          | 0.05                            | 0.11                               |
| 15          | -0.02                           | 0.17                               |
| 16          | -0.05                           | 0.15                               |
| 17          | -0.1                            | 0.09                               |

\*, \*\*in acord cu **ecuațiile 7** și respectiv **8**

Reprezentarea grafică a erorii relative dintre valorile reale și cele prezise de  
model sunt reprezentate în figurile următoare:



**Figura 108.** Eroarea relativa pentru modelul  $Y_{1calcB}$



**Figura 109.** Eroarea relativa pentru modelul  $Y_{2\text{calcB}}$

Pe baza modelelor obtinute, se constată că în cazul *Brassicca napus*, gradul de îndepărtare a ionilor de Cd ( $Y_1$ ) și respectiv Zn ( $Y_2$ ) nu a depins semnificativ de prezența simultană a celor doi ioni în sistem, dar a depins în primul rând de pH ( $x_3$ ) și apoi de concentrația ionilor respectivi ( $x_1$  pentru  $Y_1$  și  $x_2$  pentru  $Y_2$ ).

Astfel, se observă:

- $Y_1$  și  $Y_2$  sunt influentate pozitiv de creșterea pHului (coeficientul lui  $x_3$  fiind pozitiv); acest comportament ar putea fi rezultanta a două efecte antagoniste și anume: asupra germinării semințelor și dezvoltării plantelor și respectiv asupra reținerii metalelor grele de către plantă;

- în cazul *Brassica napus*,  $Y_1$  și  $Y_2$  sunt influențate negativ de creșterea concentrației ionilor de cadmiu și respectiv zinc (coeficienții lui  $x_1$  și  $x_2$  fiind negativi),ii studiați la concentrații ridicate;

Modelele obtinute au fost în continuare utilizate pentru optimizarea procesului.

Prin aplicarea algoritmului classic de optimizare se constată că nu sunt îndeplinite criteriile lui Lagrange, ceea ce denotă existența unui punct de minimax (Curievici, 1980). Așa cum se observă, în cazul rapiței *Brassica napus*,  $Y_1$  prezintă un maxim atunci când  $x_1$  are valoarea cea mai mică, iar  $x_3$  are valoarea cea mai mare (Figura 110);  $Y_2$  prezintă un maxim atunci când  $x_2$  are valoarea cea mai mică și  $x_3$  cea mai mare (Figura 111). Aceste observatii sunt în concordanță cu cele descrise anterior pe baza coeficienților ecuațiilor de regresie.

***Brassica napus* – optimizarea funcției  $Y_1$**

$$Y_{1\text{calcB}} = 1.49 + 1.17x_3 \quad (9)$$

Se observă că valoarea maximă a funcției (ec. 9) este atinsă pentru valoarea maximă a lui  $x_3$  în domeniul admisibil ( $x_3^* = 1.225$ )

⇒ punctul stationar  $x^*(x_1^*, x_3^*)$  sau  $(-1.225; 1.225)$  este un punct de maxim (optim)

- determinarea maximului (optimului) funcției ( $Y_{1\text{maxB}}$ )

$Y_{1\text{maxB}} = Y_{1\text{calcB}}(x_1^*, x_3^*) = Y_{1\text{calcB}}(-1.225; 1.225) \Rightarrow Y_{1\text{maxB}} = 2.92$  (in accord cu Figura 110)

***Brassica napus* – optimizarea funcției  $Y_2$**

$$Y_{2\text{calcB}} = 0.962 + 0.785x_3 \quad (10)$$

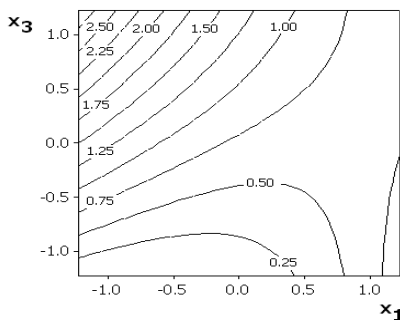
Se observă că valoarea maximă a funcției (ec. 10) este atinsă pentru valoarea maximă a lui  $x_3$  în domeniul admisibil ( $x_3^* = 1.225$ )

⇒ punctul stationar  $x^*(x_2^*, x_3^*)$  sau  $x^*(-1.225; 1.225)$  este un punct de maxim (optim)

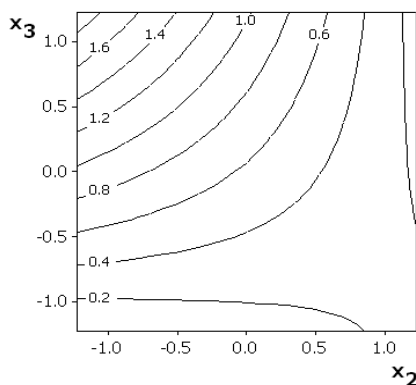
- determinarea maximului (optimului) funcției ( $Y_{2\text{maxB}}$ )



$Y_{2\max B} = Y_{2\text{calc}B}(x_2^*, x_3^*) = Y_{2\text{calc}B}(-1.225; 1.225) \Rightarrow Y_{2\max B} = 1.92$  (în  
acord cu Figura 111)



**Figura 110.** Curbele de contur pentru  $Y_{1\text{calc}B}$  (gradul de îndepărtare a Cd în  
funcție de concentrația Cd sau  $x_1$  și pH sau  $x_3$ )



**Figura 111.** Curbele de contur pentru  $Y_{2\text{calc}B}$  (gradul de indepartare a Zn in cazul  
*Brassica napus*, în funcție de concentrația Zn sau  $x_2$  și pH sau  $x_3$ )

**Tabelul 21.** Condițiile optime pentru performanța maximă a procesului

| Ec. | Planta                    | Parametrii optimi de operare                                                                                                    | Gradul maxim de<br>indepartare a Cd si<br>Zn, %          |
|-----|---------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|
| 17  | <i>Brassica<br/>napus</i> | $x_1 = -1.225$ (codificata) $\Leftrightarrow$ 0.550 mg Cd /kg<br>sol<br>$x_3 = 1.225$ (codificata) $\Leftrightarrow$ pH = 8.225 | $Y_{1\max B} = 2.92$ (in acord<br>cu <b>Figura 112</b> ) |
| 18  | <i>Brassica</i>           | $x_2 = -1.225$ (codificata) i.e. 43.750 mg Zn                                                                                   | $Y_{2\max B} = 1.92$ (in acord                           |

|  |              |                                                                  |                       |
|--|--------------|------------------------------------------------------------------|-----------------------|
|  | <i>napus</i> | /kg sol<br>$x_3 = 1.225$ (codificata) $\Leftrightarrow$ pH 8.225 | cu <b>Figura 113)</b> |
|--|--------------|------------------------------------------------------------------|-----------------------|

Aşa cum se observă (Tabelul 21), gradul maxim de îndepărtare a metalelor grele este obținut în cazul *Brassica napus* (2.92% pentru Cd și 1.92% respectiv Zn) în special la cele mai mici concentrații ale metalelor grele (1 mg Cd/kg sol și 100 mg Zn/kg sol, care sunt sub limitele de alertă).

### 8.3. Concluzii

În acest studiu, *Brassica napus* a fost evaluată privind potențialul de a îndepărta Cd și Zn din solurile contaminate. S-au elaborat astfel modelele empirice care au permis simularea performanței procesului în diferite condiții de operare și respectiv determinarea condițiilor optime pentru răspunsul maxim al sistemului. Gradul de îndepărtare a metalelor grele a fost favorizat la pH 8.2 și a avut o rată de îndepărtare de 2.92% pentru Cd și de 1.92% pentru Zn, la o concentrație de Cd și Zn în sol sub limitele de alertă prevăzute în Ordinului nr.756 din 1997 emis de MAPPM. Ca urmare, *Brassica napus* pare să fie potrivită pentru fitoremedierea solurilor slab sau moderat poluate cu Cd și Zn.

## CONCLUZII GENERALE

Rezultatele experimentale obținute în urma realizării acestor studii au evidențiat următoarele:

- rata de germinare a semințelor de plante studiate, respectiv rapiță, muștar alb și spanac, precum și alungirea rădăcinilor a scăzut odată cu creșterea concentrației de poluant și a depins de tipul de sol și de poluant utilizat;
- cea mai redusă rată de germinare, în cazul semințelor de rapiță, s--a înregistrat pe solul poluat cu Zn, fiind de 71,66% pe solul OECD și 60% pe nisip iar lungimea rădăcinilor a scăzut semnificativ de la o concentrație a zincului de 50%, respectiv de 3000 mg/kg;
- semințele de muștar alb au avut cea mai redusă rată de germinare, pe solul OECD în cazul poluării cu Zn (55%) iar pe nisip, în cazul poluării cu cele două metale combinate, respectiv Cd și Zn, fiind de 48,33%.
- în cazul semințelor de spanac, acestea au fost cel mai afectate de toxicitatea cadmiului, rata de germinație fiind pe solul OECD de 20% iar pe nisip de 25%. Pe solul OECD semințele nu au mai germinat la o concentrație a cadmiului de 25%, respectiv de 12,5 mg/kg și la o concentrație a zincului de 100%, respectiv de 6000 mg/kg, iar pe nisip la o concentrație a cadmiului de 50%, respectiv de 25 mg/kg.

▪ toate cele opt plante studiate, în casa de vegetație special amenajată, în condiții similare condițiilor de teren, au absorbit cantități de cadmiu și de zinc din sol, ceea ce a condus la decontaminarea solului prelevat din incinta unității siderurgice. Cele mai mari cantități de metal au fost acumulate în rădăcini și în semințe iar cea mai performantă plantă în înlăturarea ionilor de cadmiu și de zinc din sol a fost rapița, având o eficiență de 8,0% pentru cadmiu și de 7,3% pentru zinc.

▪ cultivarea rapiței în combinație cu flora spontană pe o suprafață de 4 ha, din jurul halei de zincare, a condus la decontaminarea suprafeței și înscrierea acesteia în valorile normale privind conținutul de Cd și de Zn, conform Ordinului nr. 756 din 1997 al MAPPM.

▪ în cadrul studiului privind dimensiunile fractale și caracteristicile biometrice ale plantelor de rapiță s-a putut observa că acestea sunt influențate în mod direct de concentrația de cadmiu și de zinc prezentă în sol.

▪ caracteristicile biometrice și dimensiunile fractale ale rapiței au fost cel mai puțin afectate de toxicitatea cadmiului, la o concentrație în sol de 1200 mg/kg, în timp ce cele două metale combinate, cadmiu și zinc, la o concentrație în sol de 700 + 500 mg/kg, au afectat în mod semnificativ plantele de rapiță.

▪ dimensiunile fractale ale frunzelor de rapiță au avut valori cuprinse între 1,94 în cazul solului nepoluat (martor), 1,72 în cazul poluării cu cadmiu, 1,65 în cazul poluării cu zinc și 1,36 în cazul poluării solului cu ambele metale;

▪ dimensiunile cele mai mici ale frunzelor s-au înregistrat în cazul poluării solului cu cele două metale combinate, respectiv lungimea frunzelor de rapiță fiind de 41,00 mm, lățimea de 40,86 mm și aria de 0,20 cm<sup>2</sup> în timp ce pe solul nepoluat (martor), frunzele au avut o lungime de 1083,35 mm, o lățime de 886,22 mm și o arie de 89,20 cm<sup>2</sup>.

▪ cele mai reduse dimensiuni, în ceea ce privește rădăcinile și tulpinile plantelor s-au înregistrat în cazul poluării solului cu zinc, fiind de 29,47 mm și 33,65 mm, comparativ cu proba martor la care rădăcinile au avut o lungime de 500,26 mm și tulpinile o lungime de 501,00 mm;

▪ în urma realizării modelării matematice a procesului de depoluare prin fitoremediere s-a evidențiat faptul că, gradul de îndepărtare a cadmiului și a zincului din sol utilizând rapița (*Brassica napus*) a fost favorizat la pH 8.2, având o rată de 2.92% pentru Cd și de 1.92% pentru Zn;

▪ excesul de Zn din sol a fost prea mare pentru a putea diferenția inhibiția procesului de reținere a Cd; pe de altă parte, conținutul de Cd a fost prea mic pentru a putea influența semnificativ reținerea Zn.

▪ *Brassica napus* pare să fie potrivită pentru fitoremedierea solurilor poluate cu Cd și Zn la concentrații mici, acest lucru rezultând atât în urma studiului

realizat în condiții de seră, a studiului realizat în condiții de teren dar și a modelării matematice a procesului de depoluare.

În urma studiilor realizate și ținând cont de concluziile menționate mai sus, a fost stabilită metodologia prin care se poate realiza decontaminarea unui sol cu conținut de Cadmiu și de Zinc folosind procedeul de fitoremediere.

### **Valorificarea rezultatelor cercetării**

Rezultatele studiului de literatură prezentate în prima parte a tezei de doctorat, precum și rezultatele cercetării prezentate în partea a doua a tezei, au fost valorificate astfel:

- 1 proiect de cercetare științifică, prezentat în septembrie 2009, în fața unei comisii aprobate de Școala Doctorală a Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului.

- 2 rapoarte de cercetare prezentate în iulie 2010, respectiv februarie 2011, în fața unei comisii aprobate de Școala Doctorală a Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, cu titlurile:

- Fitoremedierea. Metodă de decontaminarea a solurilor cu conținut de ioni metalici.

- Aplicații ale fitoremedierii la decontaminarea unui sol cu conținut de ioni de Cd și Zn emiși în cadrul unui atelier de zincare la cald

- 3 lucrări publicate sau în curs de publicare în reviste cotate ISI;

- 3 lucrări prezentate la o conferință internațională;

- 3 lucrări publicate în reviste avizate CNCIS, cotate B+

### **Lucrări publicate în reviste cotate ISI**

1. **Paula Caraiman Cojocaru**, Matei Macoveanu, (2011), „Decontamination of polluted soil with cadmium and zinc using greenhouse phytoremediation”, *Environmental Engineering and Management Journal*, **3**, 349-355.

2. **Paula Caraiman (Cojocaru)**, Corneliu Pohontu, Gabriela Soreanu, Matei Macoveanu, Igor Cretescu, (2011), “Optimization process of cadmium and zinc removal from soil by phytoremediation using *Brassica napus* and *Triticale sp.*”, *Environmental Engineering and Management Journal*, în curs de publicare.

3. **Paula Caraiman Cojocaru**, Matei Macoveanu, Igor Crețescu, (2011), „The influence of the nutrients and the soil pH on cadmium and zinc uptake by the

Brassica napus”, *Journal of Environmental Protection and Ecology*, în curs de  
publicare.

### Articole publicate în reviste BDI:

1. **Paula Caraiman (Cojocaru)**, Matei Macoveanu, Ioan Cojocaru, (2010), „Studies upon the decontamination of polluted soils with Cd and Zn in field conditions by phytoremediation method, *The 14<sup>th</sup> International Symposium on Cellulose Chemistry and Technology*, Proceedings, 310-317.
2. **Paula Caraiman (Cojocaru)**, Matei Macoveanu, Ioan Cojocaru, (2010), „Studies towards the determination of the contamination level with heavy metals of a situ located in Iasi”, *Revista „Lucrări științifice” Seria Agronomie*, (cotată B+ CNCISIS), 53.
3. **Paula Caraiman (Cojocaru)**, Andrzej Bialowiec, Matei Macoveanu, (2011), “Studies upon the seeds germination and roots elongation under conditions of soil pollution with heavy metals”, *Buletinul Institutului Politehnic din Iași, secțiunea Chimie și inginerie chimică, LVII(LXI), fascicol 2*, 51-58.

### Lucrări în curs de evaluare

1. **Paula Caraiman (Cojocaru)**, Zygmunt Mariuz Gusiatin, Maja Radziemska, Matei Macoveanu, (2011), “Phytoextraction of cadmium and zinc from soil by rape (*Brassica napus*)”, în curs de evaluare.
2. **Paula Caraiman (Cojocaru)**, Andrzej Bialowiec, Matei Macoveanu, Igor Cretescu, (2011), „Phytotoxicity of cadmium and zinc on *Brassica napus*, *sinapis alba* and *spinacia oleracea* using two growth substrates”, în curs de evaluare.

### Participări la conferințe naționale și internaționale

1. Simpozionul internațional al Facultății de Agricultură: „Agricultură durabilă-actualitate și perspective”, *Studies towards the determination of the contamination level with heavy metals of a situ located in Iasi*, **Paula Caraiman (Cojocaru)**, Matei Macoveanu, Ioan Cojocaru, Iași, 2010 –prezentare orală.
2. Simpozionul internațional: „The 14<sup>th</sup> International Symposium on Cellulose Chemistry and Technology”, *Studies upon the decontamination of polluted soils with Cd and Zn in field conditions by phytoremediation method*, **Paula Caraiman (Cojocaru)**, Matei Macoveanu, Ioan Cojocaru, Iași, 2010 – poster.
3. Conferinta internaționala ”6<sup>th</sup> International conference on environmental engineering and management ICEEM06”, *Optimization process of cadmium and zink removal from soil by phytoremediation using Brassica napus and Triticales sp.*,

**Paula Caraiman (Cojocaru)**, Corneliu Pohontu, Gabriela Soreanu, Matei Macoveanu, Igor Cretescu, Balatonalmadi, Ungaria, 2011 – poster.

## Stagii in strainatate

1. Stagiu de cercetare in perioada 01.03.2011-31.05.2011 la Universitatea Warmia and Mazury, Facultatea de Protectia mediului si pescuit din Olsztyn, Polonia.

### Bibliografie selectiva

Adams M.L., Zhao F.J., McGrath S.P., Nicholson F.A., Chambers B.J. (2004). Predicting cadmium concentrations in wheat and barley grain using soil properties, *Journal of Environmental Quality* 33, 532–541.

Adriano D.C. (2001). Trace Elements in Terrestrial Environments, Biogeochemistry, Bioavailability and Risks of Metals, Springer-Verlag, 867.

Alcamo I.E. (2003), Microbes and society, an introduction to microbiology, Jones and Bartlett Publishers, Boston, 294-315.

Amini M., Khademi H., Afyuni M., Abbaspour K.C. (2005), Variability of available cadmium in relation to soil properties and landuse in an arid region in central Iran. *Water, Air, and Soil Pollution* 162, 205–218.

Baker A.J.M., Whiting S.N. (2002). In search of the Holy Grail—a further step in understanding metal hyperaccumulation? *New Phytologist* 155, 1–7.

Barančíková G., Madaras M., Rybár O. (2004), Crop contamination by selected trace elements, *Journal of Soils and Sediments* 4, 37–42.

Barcelo J., Poschenrieder C. (2003), Phytoremediation: principles and perspectives. *Contributions to Science* 2, Institut d'Estudis Catalans, Barcelona, 333-334.

Bialowiec A., Randerson P., Kopik M., (2010), Using fractal geometry to determine phytotoxicity of landfill leachate on willow. *Chemosphere* 79, 534-540.

**Caraiman Cojocaru, P., Macoveanu M.,** (2011), Decontamination of polluted soil with cadmium and zinc using greenhouse phytoremediation. *Environmental Engineering and Management Journal*, vol.3, 349-355.

**Caraiman Cojocaru, P., Macoveanu M., Cojocaru I.,** (2011), Studies towards the determination of the contamination level with heavy metals of a situ located in Iasi, *Revista „Lucrări științifice” Seria Agronomie*, vol.53.

Chen H., Cutright T.J. (2002). The interactive effects of chelator, fertilizer, and rhizobacteria for enhancing phytoremediation of heavy metal contaminated soil. *Journal of Soils and Sediments* 2, 203–210.

Clemens S, Palmer MG, Krämer U. (2002), A long way ahead: understanding and engineering plant metal accumulation, *Trends in Plant Science* 7, 309-315.

Dechamps C., Roosens N.H., Hotte C., Meerts P. (2005), Growth and mineral element composition in two ecotypes of *Thlaspi caerulescens* on Cd contaminated soil. *Plant and Soil* 273, 327–335.

Degryse F., Buekers J., Smolders E. (2004), Radio-labile cadmium and zinc in soils as affected by pH and source of contamination, *European Journal of Soil Science* 55, 113–121.

Grispen V.M.J., Nelissen H.J.M., Verkleij J.A.C., (2006), Phytoextraction with *Brassica napus* L.: A tool for sustainable management of heavy metal contaminated soils, *Environmental Pollution*, doi: 10.1016/j.envpol.2006.01.007.

Gupta S.K., Herren T., Wenger K., Krebs R., Hari T. (2000), In situ gentle remediation measures for heavy metal polluted soils. In: Terry N., Baneulos G. (Eds), *Phytoremediation of Contaminated Soils and Waters*. CRC Press LLC, Boca Raton, FL., USA, 303-322.

Gwo J.-P., Jardine P.J. (2005). CdEDTA<sup>2-</sup> adsorption to weathered shale-limestone saprolite: modeling the adsorption mechanism and effect of Al-oxide co-dissolution on Fe-oxide dissolution dynamics. *Soil Science* 170, 325–339.

Hammer D., Keller C. (2002), Changes in the rhizosphere of metal-accumulating plants evidenced by chemical extractants, *Journal of Environmental Quality* 31, 1561–1569.

Illera V., Garrido F., Serrano S., García-González M.T. (2004). Immobilization of the heavy metals Cd, Cu and Pb in an acid soil amended with gypsum and lime-rich industrial by-products. *European Journal of Soil Science* 55, 135–145.

Ingwersen J., Streck T. (2005), A regional-scale study on the crop uptake of cadmium from sandy soils: measurement and modeling, *Journal of Environmental Quality* 34, 1026–1035.

Japenga J., Koopmans G.F., Song J., Roelkens P.F.A.M. (2007), A feasibility test to estimate the duration of phytoextraction of heavy metals from polluted soils, *International Journal of Phytoremediation* 9, 115–132.

Martin M.A., Pachepsky Y.A., Rey J.-M., Taguas J., Rawls W.J. (2005), Balanced entropy index to characterize soil texture for soil water retention estimation. *Soil Science* 170, 759–766.

Patel M.J., Patel J.N., Subramanian R.B. (2005). Effect of cadmium on growth and the activity of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> scavenging enzymes in *Colocassia esculentum*. *Plant and Soil* 273, 183–188.

Perfect E. (2003), A pedotransfer function for predicting solute dispersivity: model testing and upscaling, In: Pachepsky Y., Radcliffe D.E., Selim H.M. (Eds.), *Scaling Methods in Soil Physics*. CRC Press, Boca Raton, Florida, pp. 89–96.

Quartacci M.F., Argilla A., Baker A.J.M., Navari-Izzo F. (2006), Phytoextraction of metals from a multiply contaminated soil by Indian mustard, *Chemosphere* 63, 918–925.

Răuță C., Cârstea S. (1983), *Prevenirea și combaterea poluării solului*, Ed. Ceres, București.

Sarma H., (2011), Metal hyperaccumulation in plants: a review focusing on phytoremediation technology. *Journal of Environmental Science and Technology*, 4(2), 118–138.