



UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI
FACULTATEA DE INGINERIE CHIMICĂ ȘI PROTECȚIA
MEDIULUI



DEPARTAMENTUL DE INGINERIA ȘI MANAGEMENTUL MEDIULUI
DOMENIUL INGINERIE CHIMICĂ

DRD. CH. MEZDREA COJOCĂREANU PAȚA IONELA

BIOINDICATORI PENTRU EVALUAREA
GRADULUI DE POLUARE ATMOSFERICĂ DIN
ZONELE MINIERE ALE BAZINULUI DORNELOR

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

COORDONATOR ȘTIINȚIFIC:

PROF. UNIV. DR. ING. MATEI MACOVEANU

IAȘI, 2011

UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI
RECTORATUL

Către:
.....

Vă facem cunoscut că în ziua de ____ .05.2011, la ora _____, în **Sala de Consiliu a Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, B-dul. D. Mangeron, nr. 71 A - Iași**, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată:

**" BIOINDICATORI PENTRU EVALUAREA GRADULUI DE POLUARE ATMOSFERICĂ
DIN ZONELE MINIERE ALE BAZINULUI DORNELOR"**

elaborată de dna. chim. **MEZDREA COJOCĂREANU (PAȚA) IONELA** în vederea conferirii titlului științific de doctor.

Comisia de doctorat este alcătuită din:

- | | |
|--|-----------------------|
| - Prof.univ.dr.ing. IOAN MĂMĂLIGĂ
Universitatea Tehnică "Gh.Asachi" din Iași | președinte |
| - Prof.univ.dr.ing. MATEI MACOVEANU
Universitatea Tehnică "Gh.Asachi" din Iași | conducător științific |
| - Prof.univ.dr.chim. NICOLAE BÎLBĂ
Universitatea „Al.I.Cuza” Iași | membru |
| - Prof.univ.dr.ing. DOMNICA CIOBANU
Universitatea din Bacău | membru |
| - Prof.univ.dr.chim. IGOR CREȚESCU
Universitatea Tehnică "Gh.Asachi" din Iași | membru |

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 universitate,

Ing. Cristina Nagit

CUPRINS

INTRODUCERE	5
Obiectivele tezei	9
PARTEA I - STUDIU DE LITERATURĂ	11
CAP. I. PLANTE FOLOSITE CA BIOMONITORI / BIOINDICATORI	11
I.1 Bioindicatorii și biomonitorizarea	12
I.2 Tipuri de biomonitorizare	17
I.2.1 Biomonitorizarea activă	17
I.2.2 Biomonitorizarea pasivă cu mușchi	21
I.3 Compararea plantelor ca biomonitori cu alte sisteme de monitorizare	22
I.4 Biomonitori ai metalelor grele în ecosistemele terestre	26
I.5 Grupe de plante utilizate ca biomonitori	28
I.5.1. Lichenii	28
I.5.2 Mușchii	30
I.5.3 Fungii	31
I.5.4 Plante superioare	31
CAP. II. METALE GRELE PREZENTE ÎN ATMOSFERĂ	34
II.1 Structura și reactivitatea elementelor sistemului periodic	35
II.2 Reactivitatea metalelor grele în mediul înconjurător	39
II.3. Surse de metale grele în atmosferă și efectul lor asupra organismului	44
II.4. Rolul esențial al oligoelementelor în plantele perene	48
CAP. III ASPECTE ANALITICE	51
III.1 Analiza instrumentală a metalelor bioacumulate în plante	51
III.2 Etapele analizei și influența lor asupra acurateței și preciziei rezultatelor analitice	52
III.3 Managementul unui studiu de monitorizare	56
III. 4 Prelevarea speciilor de plante reprezentative	57
III. 5 Strategii de prelevare a probelor	59
III.6 Prelucrarea probelor prelevate	61
III.6.1 Curățarea și uscarea probelor	61
III.6.2 Omogenizare și stocare	63
III.7 Metode instrumentale de determinare a metalelor ca poluanți	64
III.7.1 Metode directe	64

III.8 Prelucrarea și interpretarea rezultatelor analitice	67
<u>PARTEA a II-a – CONTRIBUȚII PERSONALE</u>	68
<u>CAP. I. PLAN DE MONITORIZARE</u>	69
I.1. Descrierea zonei investigate	69
I.1.1. Așezarea geografică	69
I.1.2. Istoric	70
I.1.3. Relieful	70
I.1.4. Clima	71
I.1.5. Rețeaua hidrografică	74
I.1.6. Substratul geologic	74
I.1.7. Solurile	75
I.2. Stabilirea locațiilor	76
<u>CAP. II. BIOMONITORIZAREA PASIVĂ A DEPUERILOR ATMOSFERICE DE METALE GRELE, ÎN ZONA MINIERĂ A BAZINULUI DORNELOR ÎN PERIOADA 2005-2006</u>	78
II.1. Selecționarea probelor de plante pentru analiză	78
II.2. Colectarea și pregătirea probelor pentru analiză	78
II.3. Analiza chimică	81
II.4. Prelucrarea și interpretarea rezultatelor	82
II.5. Concluzii generale	107
<u>CAP. III. BIOMONITORIZAREA ACTIVĂ A DEPUERILOR ATMOSFERICE DE METALE GRELE, ÎN ZONA MINIERĂ A BAZINULUI DORNELOR ÎN PERIOADA 2008 – 2009</u>	111
III.1. Selecționarea probelor de plante pentru analiză	111
III.1.1. Descrierea zonei investigate	111
III.1.2. Caracterizarea Mușchiului <i>Sphagnum Spp.</i> și a turbei provenite din Tinovul Poiana Stampei	113
III.2. Pregătirea și amplasarea probelor de mușchi	116
III.3. Colectarea și pregătirea probelor pentru analiză	117
III.4. Prelucrarea și interpretarea rezultatelor	118
III.5. Concluzii generale	124

<u>IV. 1. Selecționarea probelor de plante pentru analiză</u>	127
<u>IV.2. Colectarea și pregătirea probelor pentru analiză</u>	128
<u>IV.3. Analiza chimică</u>	128
<u>IV.4. Prelucrarea și interpretarea rezultatelor</u>	129
<u>IV. 5. Concluzii generale</u>	133
<u>CAP. V. STUDII COMPARATIVE ÎNTRE BIOMONITORIZAREA ACTIVĂ ȘI BIOMONITORIZAREA PASIVĂ A DEPUNERILOR DE METALE GRELE DIN ZONA MINIERĂ A BAZINULUI DORNELOR</u>	135
<u>CONCLUZII GENERALE</u>	152
<u>BIBLIOGRAFIE</u>	156
<u>VALORIFICAREA REZULTATELOR CERCETĂRII</u>	167

INTRODUCERE

Urmările poluării sunt devastatoare nu numai pentru organismele vii și nu neapărat prin acțiunea directă ci, în special, prin efectele de lungă durată asupra componentelor mediului: apă, aer, sol.

Ca urmare a activității antropice, au apărut deja modificări globale ale climei, precum și ale circuitelor biogeochimice globale cu repercursiuni asupra tuturor ecosistemelor terestre. Implicațiile acestei stări de fapt, pot deveni foarte grave deoarece de buna funcționare a acestor ecosisteme depinde, în ultimă instanță, supraviețuirea noastră ca specie și eventuala continuare a evoluției umanității. După conștientizarea existenței pericolului dezechilibrării ecosistemelor care susțin viața pe întreaga planetă, s-a căutat găsirea unor modalități de supraveghere a acestora.

Pe plan global există mai multe rețele de supraveghere a ecosistemelor sau doar a anumitor parametri abiotici. Aceste rețele au o densitate și o extindere variată și sunt dotate cu aparatură mai mult sau mai puțin sofisticată. Cea mai întinsă rețea de supraveghere a ecosistemelor se află în Europa. Monitorizarea poate fi instrumentală sau biologică (biomonitorizare).

Biomonitorizarea reprezintă observarea continuă a unei zone cu ajutorul biomonitorilor, care sunt organisme sau comunități de organisme care prin modificarea conținutului în elemente sau compuși și/sau modificarea structurii lor morfologice, histologice sau celulare, procese biochimice metabolice, comportament sau structura populației furnizează informații cantitative asupra poluanților din mediu sau asupra modificărilor din mediu. **(Markert și colab, 1997).**

Biomonitorizarea este de preferat monitorizării instrumentale, în cazul în care nu se dispune de resurse financiare suficiente pentru amplasarea și întreținerea unui echipament sofisticat (cum este în general cazul în țările în curs de dezvoltare sau subdezvoltate). Biomonitorii, oferă un răspuns la efectul combinat al anumitor poluanți, spre deosebire de instrumente, care măsoară separat cantitățile fiecărui poluant, și pot da indicații, în urma analizei de țesuturi, legate de cantități foarte mici de poluanți din mediu, precum și de evoluția acestora în timp.

În a doua jumătate a secolului XX, cercetările au vizat în general găsirea unor biomonitori/bioindicatori și punerea la punct a unor metode care să ofere informații legate de poluanții din mediu (apă, aer, sol), sau de răspunsul ecosistemelor la modificarea globală a climei.

Biosorbenții sunt o alternativă a metodelor clasice de monitorizare. Termenul de “biosorbent” poate fi folosit atât pentru biomasa moartă (cum ar fi: fibre vegetale, turbă și scorță de copac) precum și pentru plantele vii și unele bacterii **(Bailey și colab., 1999).**

Biosorbenții reprezintă materiale de studiu ieftine cu afinitate și capacitate de sorbție mare, și care sunt deja disponibile în cele mai multe locuri. Există unele limitări referitoare la utilizarea organismelor vii (biomonitori pasivi) ca sorbenți, de exemplu, ele nu pot funcționa la

valori scăzute de pH, sau la concentrații foarte mari de ioni metalici, în timp ce, biomasa moartă (biomonitori activi), este mai rezistentă din punct de vedere fizico - chimic. Biosorbția nu se limitează doar la mecanismul de sorbție, ci cuprinde mai multe mecanisme, precum: schimbul de ioni, chelatare, precipitare, absorbție fizică, entraparea ionilor, etc., (**Bailey și colab., 1999, Volesky și alții, 1995**).

Unele tipuri de biosorbenți nu au nici o prioritate specifică de sorbție a ionilor metalici în timp ce alții pot fi specifici pentru anumite tipuri de ioni metalici. Fibrele vegetale conțin în principal: lignina, celuloza, hemiceluloza, pectina dar și grăsimi, acizi grași, alcooli grași, fenoli, terpene, steroizi, acizi rezinici, pe bază de colofoniu și ceară (**Volesky și alții, 1995**).

Ioni metalici sunt legați în principal de grupările carboxilice (din pectine, hemiceluloză, lignină, acizi grași), de grupările fenolice (lignină, alcooli grași, terpene, steroli) de grupările hidroxilice (celuloză, hemiceluloză, lignină, pectină) și de grupările carbonil din lignină (**Quek și alții, 1998, Randall și alții, 1974, Senthilkumar și alții, 2000**).

Mușchii sunt utilizați ca biomonitori pentru determinarea depunerilor atmosferice, deoarece sorbția metalelor grele în mușchi are loc în principal din această sursă. Mușchii transplantați au fost utilizați ca biomonitori activi, de multe ori din cauza lipsei de specii indigene din zona de studiu (**Tyler, 1990**).

Mușchii au fost folosiți ca biomonitori activi pentru estimarea depunerilor atmosferice în zone din apropierea instalațiilor industriale, cum ar fi rafinăriile de petrol (**Tuba și Csintalan, 1993**), centralelor termice (**Tuba și Csintalan, 1993; Fernández și Carballeira, 2000**), și topitorii de cupru (**Hynninen, 1986, Yurukova și Ganeva, 1997**), incineratoare de deșeuri (**Carpi și alții, 2004**), cloroalcanii (**Lodenius, 1998; Fernández și alții, 2000**) precum și alte zone poluate, cum ar fi cele din apropierea autostrăzilor (**Viskari și alții, 1997**) și în apropierea orașele (**Tavares și Vasconcelos, 1996; Vasconcelos și Tavares, 1998, Rantalainen și alții, 1999, Adamo și alții, 2007**), dar și în zonele rurale (**Evans și Hutchinson, 1996**).

Există un număr considerabil de investigații care demonstrează eficacitatea utilizării mușchilor în estimarea poluării atmosferice cu metale grele. (**Rühling și Tyler 1969, 1973**). Aceștia au raportat că mușchii *Hylocomium splendens* și *Pleurozium schreberi* sunt "organisme de captură" excelente pentru depunerea umedă și uscată de metale grele. **Markert și colab. (1996a)** au descris utilizarea biomonitorizării cu mușchi pentru a compara poluarea cu metale grele în anumite țări din Europa de Est. Rezultate acestora au arătat că concentrațiile de metale grele reflectă caracteristicile surselor de emisii din zonele în care se găsesc, și că metoda de biomonitorizare cu mușchi a făcut posibil să se identifice zonele afectate de diferite locații industriale (**Markert și alții, 1996b**). Mușchiul *Hylocomium splendens* a fost folosit de către **Frontasyeva și Steinnes (1995)** ca un biomonitor, pentru a studia schimbările în depunerile atmosferice de metale grele în jurul unei topitorii de fier din nordul Norvegiei. Ei au descoperit că în imediata apropiere a topitoriei depunerea cromului a crescut de sute de ori, în timp ce depunerile de fier au scăzut de aproape zece ori.

O cartografiere a poluării preliminare a fost raportată pentru Alpii Italiani și dealurile din jurul acestora.

Nazarov și colab. (1995) au utilizat licheni, mușchi, și ace de pin ca biomonitori ai depunerilor atmosferice de metale grele în regiunea Franz Josef, Peninsula Kola, și în regiunea Tver (Rusia). **Stryjewska și colab. (1994)** au determinat Zn, Cd, Pb, Cu, Fe, Mn și Ni în 30 de probe de mușchi colectate din 10 site-uri.

Principalul avantaj al folosirii mușchilor ca biomonitori ai poluării mediului comparativ cu mijloacele instrumentale de monitorizare este desigur cel economic. Întreg procesul de monitorizare este foarte ieftin comparativ cu cel al monitorizării instrumentale. Probele pentru biomonitorizarea activă se pregătesc rapid și ușor, pot fi transportate de asemenea cu ușurință spre zonele de interes și fără a suferi deteriorări. Independența de sursele de energie permite utilizarea unui mare număr de puncte de observație pe o arie geografică extinsă și cu numărul necesar de probe duplicat. Simplitatea metodei nu implică precauții suplimentare legate de eventualele deteriorări accidentale ale materialului de studiu sau de ferirea de intemperii. De asemenea, probele nu au valoare economică și nu pot avea altă întrebuințare, deci sunt mult mai ferite de vandalism decât aparatura instrumentală sofisticată. Nu este însă mai puțin probabil că o parte din probe pot să fie distruse din simpla curiozitate a oamenilor sau chiar a animalelor, în special a păsărilor. În ciuda simplității sacilor cu mușchi s-a constatat o bună concordanță între datele oferite de probele duplicat atât în experimentele din teren cât și în cele din laborator. Deoarece mușchii transplantați au capacități de colectare similare cu cele ale vegetației indigene, ei oferă informații utile asupra nivelului real de depuneri pe suprafața plantelor.

Dezavantajul metodei este că nu oferă decât informații relative privitor la nivelul de poluare a mediului, impunându-se studii suplimentare de intercalibrare cu metodele instrumentale, intercalibrare care are de cele mai multe ori caracter local (adică ecuațiile de intercalibrare pot să fie folosite doar pentru studiul în curs, fără a avea o aplicabilitate general valabilă).

Obiectivele tezei

Scopul cercetărilor prezentate în această lucrare a fost de a evalua calitatea mediului înconjurător, în special metalele grele provenite din depunerile atmosferice în zonele miniere ale Bazinului Dornelor în perioada 2005-2010 și respectiv evaluarea calității vieții în aceste zone și evoluția în timp a concentrațiilor de metale grele investigate.

Pentru îndeplinirea acestor deziderate s-au avut în vedere următoarele obiective științifice:

1. stabilirea metodologiei monitorizării depunerilor atmosferice a metalelor grele în zonele miniere ale Bazinului Dornelor, cu ajutorul sorbenților naturali folosind metoda activă și pasivă;
2. monitorizarea poluării atmosferice cu metale grele în zonele miniere ale Bazinului Dornelor, prin recoltarea, măsurare și analiza periodică a concentrațiilor acestora în sorbenții naturali stabiliți, folosind metoda pasivă, în perioada 2005-2006;

3. monitorizarea poluării atmosferice cu metale grele în zonele miniere ale Bazinului Dornelor, prin recoltarea, măsurarea și analiza periodică a concentrațiilor acestora în sorbenții naturali stabiliți folosind metoda activă în perioada 2008-2009;

4. monitorizarea poluării atmosferice cu metale grele în zonele miniere ale Bazinului Dornelor, prin recoltarea, măsurarea și analiza periodică a concentrațiilor acestora în sorbenții naturali stabiliți folosind metoda pasivă în perioada 2008-2009;

5. analiza comparativă privind biomonitorizarea prin metoda activă și pasivă.

PARTEA I- STUDIU DE LITERATURĂ

Cap. I. Plante folosite ca biomonitori / bioindicatori

Folosirea organismelor vii, în special a plantelor ca indicatori ai calității mediului înconjurător, este cel puțin la fel de veche ca și agricultura. Aceasta poate fi dovedită prin observarea așa numitelor culturi primitive: chiar și acele triburi cvasineolitice care încă mai pot fi găsite în regiunile îndepărtate ale lumii, folosesc plantele ca indicatori ai fertilității solului (Witting, 1992).

I.1 Bioindicatorii și biomonitorizarea

Potrivit lui **Ernst**, cel mai vechi raport scris despre plante indicatoare a apărut acum mai bine de 400 de ani (**Thalius, 1588**), dar progresul termenului “bioindicator” în literatura biologică nu a început mai devreme de 1960. Totuși, există câteva publicații mai înainte de 1960. Cea mai veche publicație cunoscută este cea a lui **Clements, 1920**. Cu toate că folosirea plantelor pentru monitorizarea poluării aerului fusese deja descrisă și discutată la începutul anilor '60 (**Darley, 1960**) în toate țările nevorbitoare de limbă engleză “biomonitorizarea” nu a devenit un termen des folosit până la începutul anilor '80.

Unii autori germani folosesc termenii “bioindicator” și “biomonitorizare” ca fiind mai mult sau mai puțin sinonimi. **Schubert (1985)** scria în cartea sa “*Bioindicatori*”: “pentru bioindicatori sunt potrivite în general două proceduri: monitorizarea pasivă și monitorizarea activă”. Din punct de vedere etimologic, folosirea termenilor “indicator” și “monitorizare” ca sinonime, potrivit lui **Martin și Coughtrey (1982)** nu este interzisă în limba germană.

“Dicționarul de limbă engleză pentru avansați” de la Oxford dă următoarele explicații pentru: “indicator / a indica” și “monitor / a monitoriza”(Cowie și alții, 1989):

- *indicator* = persoană sau lucru care indică sau oferă informații (un indicator sau ac al unei mașini care arată viteza sau presiunea, hârtia universală de pH (litmus) care poate fi folosită ca indicator al acidității soluțiilor).

- *a indica* = a arăta ceva mai ales prin indicare, arătare.

- *monitor* = dispozitiv folosit pentru a observa, a înregistra sau a testa ceva (monitorul cardiac, monitorul pentru radioactivitate).

- *a monitoriza* = a observa sau a face ceva în mod continuu.

Singura diferență dintre aceste explicații este aceea că *indicatorul* pare să fie mai mult *spontan și activ*, în timp ce *monitorizarea* este *continuuă și pasivă* (indicatorul face ceva în timp ce monitorul este folosit să facă ceva). Cu toate acestea, tot mai mulți autori sugerează diferența dintre indicatori și monitori (**Manning și Feder, 1980, Martin și Coughtrey, 1982, Markert, 1991**). Aceștia definesc : “un *bioindicator* este un organism sau o parte a sa, sau un grup de organisme care oferă informații asupra mediului său înconjurător” în timp ce “un *biomonitor* este un organism sau o parte a sa, sau un grup de organisme care cuantifică calitatea unei părți a mediului său înconjurător”.

În literatura de specialitate termenii: bioindicare, biomonitorizare și bioacumulare au semnificații diferite, următoarele definiții putând fi utilizate (**Wittig, 1993**):

Bioindicarea reprezintă utilizarea unui organism (o parte a unui organism sau un grup de organisme) pentru a obține informații privind calitatea unei părți din mediul său. Organismele care sunt capabile să furnizeze informații cu privire la calitatea mediului lor, sunt numite *bioindicatori*.

Biomonitorizarea reprezintă observația permanentă a unei zone cu ajutorul bioindicatorilor, care în acest caz pot fi, de asemenea, numiți *biomonitori*.

Bioacumularea are semnificații diferite în literatura de specialitate. Dar cele mai acceptabile par a fi cele propuse de **Mejstóik și Lepšová, (1993)** "capacitatea organismelor vii de a acumula elemente în concentrații mai mari decât concentrația medie pentru specii, în mediul nepoluat" și de **Streit (1991)** "asimilarea directă prin intermediul bioconcentrării la suprafață". Conform acestor definiții toate plantele verzi ar putea fi bioconcentratori, biomagnificatori sau, chiar hiperacumulatori (figura 1.) (**Brooks și alții, 1977**). Utilizarea unui alt termen, excluder, ce denotă opusul unui acumulator, pare a fi foarte interesantă și logică (**Baker, 1981**).

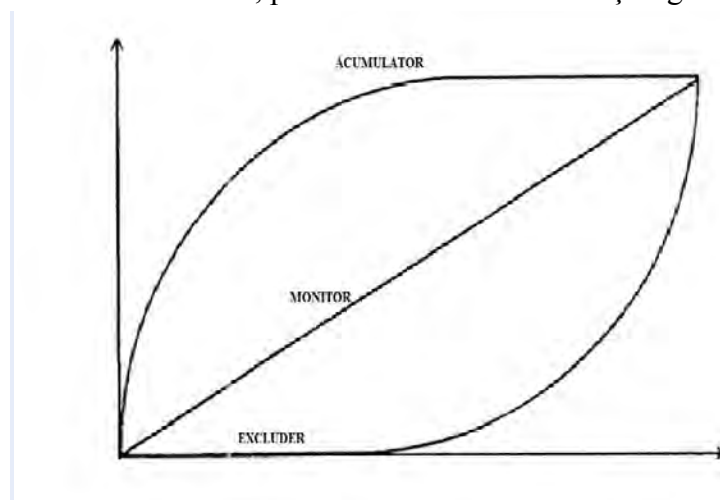


Figura 1. Corelația dintre concentrația unei substanțe în mediul înconjurător și concentrația sa în organism (Markert și alții., 1999)

Potrivit lui **Manning și Feder, 1980** distingerea calității celor trei grupe de aer: bun, satisfăcător, sărac (nesatisfăcător) prin folosirea organismelor vii, este deja biomonitorizare (cu toate acestea o astfel de diferențiere este semicantitativă). **Martin și Coughtrey, 1982**, definesc “calibrarea sigură” între monitorizarea instrumentală și materialul biologic selectat.

Există un acord în literatură și anume: folosirea organismelor naturale existente în aria de investigație, ar trebui numită biomonitorizare pasivă a organismelor în aria testată pentru o perioadă de timp definită în condiții standard. Devine tot mai evident că există o mare diferență între metoda activă și cea pasivă. Din acest motiv nu există nici un dubiu că acești termeni sunt necesari, mai ales că diferența clară dintre activ și pasiv nu este afectată de tranziție.

Diferența între indicator și monitorizare postulată de autorii mai sus menționați, există cel mult ca grad, dacă ne referim la totalitate. Pentru a înțelege această exprimare trebuie mai întâi să tratăm diferitele nivele de indicator și monitorizare.

Reacția sensibilă a organismelor la calitatea mediului înconjurător (o parte) care poate fi folosită pentru indicator (monitorizare) poate fi de exemplu: *biochimică, fiziologică, morfologică sau sociologică*. Toate aceste reacții depind nu doar de factorul indicat (monitorizat) ci și de aspectele privind nutriția, umezeala, vârsta, sexul, gena și concurența între indivizi sau specii. Este valabil și pentru acumularea anumitor substanțe.

De aceea trebuie să se remarce următoarele consecințe:

- nu are sens să se folosească o singură specie pentru indicator (monitorizare). Cel puțin 10 specii trebuiesc folosite pentru a elimina efectele tuturor factorilor mai sus menționați și a permite efectuarea unor procedee statistice.

- într-un grup de specii, totuși, întotdeauna există o specie care să reacționeze mai puternic și/sau mai devreme, în timp ce altele vor reacționa mai târziu și/sau mai slab. Aceasta înseamnă că reacția obișnuită nu va merge pe principiul da sau nu, dar arată o creștere paralelă cu creșterea factorului de monitorizare. Cu toate acestea, nu întotdeauna, orice monitor este un indicator (**Manning și Feder, 1980**), dar invers ar putea fi posibil, adică să folosim orice indicator ca monitor. Indiferent dacă un organism este indicator sau monitor, este doar un punct de vedere diferit al aceleiași proceduri, după cum se arată în următoarele exemple.

Lichenii, în special cei epifitici, sunt cunoscuți ca fiind buni indicatori ai calității aerului. O floră bogată indică o bună calitate a aerului. Absența lichenilor indică o slabă calitate a aerului și în special poluarea cu SO₂. O astfel de informație este în întregime calitativă. În orice caz comparând mai mult de două probe și gradientul lor de poluare, vom descoperi că lichenii nu sunt doar prezenți sau absenți, ci există o creștere distinctă a lor în paralel cu creșterea calității aerului. Același experiment poate fi realizat cu o singură specie de licheni (ex. *Hypogymnia physodes*) sau chiar prin măsurarea conținutului de clorofilă, a fertilității sau a vitezei de creștere a anumitor specii. De aceea, putem spune, că indiferent unde ne situăm pe nivelul sociologic (totalitatea grupelor de licheni), nivelul populării (frecvența unei anumite specii), nivelul fiziologic (viteza de creștere) sau nivelul biochimic (conținutul de clorofilă), o anumită

cuantificare este posibilă și aceasta în legătură cu autorii menționați anterior, nu reprezintă o bioindicare ci o biomonitorizare.

Cum acesta este un capitol general, poluarea aerului (în special cu SO₂) și lichenii sunt folosiți în mod deliberat pentru a aduce în discuție problema distincției bioindicatorului de biomonitorizare, deoarece acesta este unul dintre cele mai bine investigate subiecte din domeniul bioindicatorilor (**Ferry și alții., 1973**). Totuși acest capitol tratează și “metalele grele”. Ca și în cazul lichenilor și SO₂, existența vegetației curente indicatoare a metalelor grele este doar o sugestie calitativă a existenței metalelor grele în sol. Comparând mai multe domenii, totuși gradul de purificare al clasei metalelor grele permite cuantificarea acestora (**Wittig and Bäumen, 1992**).

Literatura de specialitate arată că există o altă întrebuintare a termenilor “biomonitor” și “bioindicator” în afară de diferențierea între cantitativ și calitativ sau sinonimele folosite. Majoritatea autorilor europeni folosesc acești termeni potrivit descrierii lor în Dicționarul Oxford. *Aceasta înseamnă că observația continuă este numită monitorizare, în timp ce o singură secvență înregistrată este numită indicator.* Următorul exemplu poate ajuta să explicăm aceasta: semințele folosite în agricultură sunt cunoscute ca un bun indicator pentru condiționarea solului. În Europa Centrală, *Teesdalia nudicaulis* se găsește doar în soluri nisipoase, foarte acide. Această specie este un bioindicator al solului acid, nisipos. *Mercurialis annua* este o specie care se găsește doar în solurile bazice, din acest motiv această specie este cunoscută ca un bioindicator al solurilor saturate bazice. Dacă *Ranunculus repens* crește pe terenuri arabile, este un semn al solului compact și atunci el este considerat un bioindicator al solurilor compacte. Din acest motiv evaluarea condițiilor solului unui teren prin flora existentă se numește bioindicator. Observarea continuă pentru a descoperi eventualele schimbări ale condițiilor solului (în urma fertilizării, recoltei sau a metodelor de cultivare) se numește biomonitorizare. Prin compararea rezultatelor obținute în puncte similare, în toate aceste exemple, este posibilă o cuantificare relativă.

Clasificarea elementelor metalice în metale grele și metale ușoare este mai mult arbitrară și nu are sens din punct de vedere biologic. *Mult mai relevant pentru sistemele biologice este comportamentul chimic al catenelor, în special abilitatea de a deveni parte a unui complex chimic.* Întrebarea care ligand este preferat, are de asemenea o importanță deosebită. Toate aceste caracteristici sunt reflectate de împărțirea elementelor în trei grupe și anume:

- clasă A: elemente care arată preferință pentru liganzi ce conțin oxigen;
- clasă B: elemente care arată preferință pentru liganzi ce conțin azot și sulf;
- intermediare: elemente cu caracteristici între cele de clasă A și B.

I.2 Tipuri de biomonitorizare

I.2.1 Biomonitorizarea activă

În condițiile unei poluări intense, în ciuda caracterului relativ tolerant al mușchilor față de agenții poluanți, mușchii pot să lipsească, făcând astfel imposibilă realizarea unor proiecte de biomonitorizare pasivă. Chiar și în cazul în care există mușchi indigeni în zona studiată, poluarea intensă pe termen lung poate să inducă o reducere a eficienței de reținere a poluanților de către mușchi și deci poate să conducă la rezultate neconcludente în cazul biomonitorizării pasive. Mai mult, chiar dacă poluarea nu este atât de severă încât să conducă la dispariția mușchilor, factorul de diversitate a reliefului poate să oblige la colectarea unei mari varietăți de specii de mușchi, chiar și pe o arie relativ mică, fapt care îngreunează monitorizarea, impunându-se studii de intercomparare între specii. Tehnica biomonitorizării active cu mușchi poate să compenseze aceste neajunsuri.

Tehnica biomonitorizării active cu mușchi a fost introdusă în jurul anilor 1970. Această tehnică este aplicată în special în zone foarte poluate, unde organismele indicatoare sunt absente. Prin expunerea pe termen scurt se pot obține informații utile asupra concentrației elementelor poluante, într-un număr mare de puncte de monitorizare. Expunerea de mușchi rezolvă și unele neajunsuri ale biomonitorizării pasive cu specii autohtone. În zone poluate vegetația autohtonă poate suferi din cauza expunerii pe termen lung la poluanții prezenți și eficiența reținerii acestora poate scădea, compararea datelor obținute pentru puncte diferite devenind astfel nerelevantă.

Tehnica expunerii de mușchi presupune colectarea speciilor din mediul lor natural, de obicei relativ puțin poluat. Plantele sunt curățate, spălate (cu apă distilată sau soluții slab acide) și apoi expuse în săculeți speciali din polietilenă. Cele mai utilizate specii pentru expunere sunt *Sphagnum* (*S. auriculatum*, *S. magellanicum*, *S. palustre*, *S. aquarrosum*) dar se cunosc și aplicații ale *Hypnum cupressiforme*, *Pleurozium schreberi*. Speciile *Sphagnum* prezintă un număr mare de centri de schimb raportat la masa plantei, comparativ cu alte specii. Aproximativ două treimi din masa uscată a mușchiului *Sphagnum* este reprezentată de frunzulițe, cu un raport frunzulițe:tulpinițe de aproximativ 6:1. **(Markert și colab., 1997).**

În plus, aceste frunzulițe au structură monostratificată, ceea ce le oferă o suprafață de schimb mare în contact cu atmosfera. În majoritatea speciilor, frunzulițele sunt dispuse spiralat pe tulpiniță, permițând captarea mai ușoară a particulelor atmosferice. Datorită distribuției geografice largi și a capacității mari de reținere a metalelor, mușchiul *Sphagnum* este considerat una dintre cele mai eficiente biomase folosite și în reținerea metalelor din ape poluate.

Disponerea probelor este importantă deoarece trebuie să asigure reținerea eficientă din toate direcțiile dar și acumularea poluanților prin sedimentare și impact. Mușchii pot fi suspendați direct în copaci cum se poate observa în figura 2 sau pot fi suspendați cu ajutorul unui suport cum se observă din figura 3. Datorită capacității limitate de schimb a mușchilor și afinității diferite pentru diferiți ioni, perioada de expunere în zone foarte poluate nu trebuie să fie prea lungă,

evitând saturarea centrilor de schimb. În general, perioada de expunere în locații industriale se recomandă a fi între câteva săptămâni și 2-3 luni. Studii efectuate pe specii diferite de mușchi (*Rhytidiadelphus squarrosus* și *Pleurozium schreberi*) expuse în locații diferite (zone semi-urbane și rutiere) au arătat că acestea au capacități diferite (Cu) sau similare (Pb, Zn) de a acumula anumite elemente, iar conținutul de clorofilă nu este afectat de conținutul în metale, ci probabil de alți factori.



Figura 2. Săculeți cu mușchi suspendați în copaci (Cucu-Man Simona, 2002).

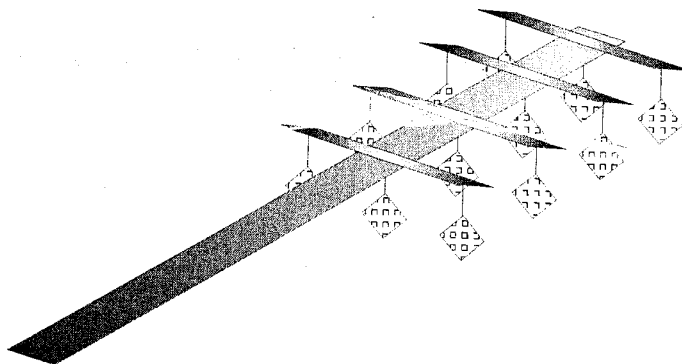


Figura 3. Suport cu săculeți suspendați (Cucu-Man Simona, 2002).

O serie de lucrări recomandă spălarea prealabilă a mușchilor, cu scopul de a obține o concentrație cât mai uniformă a elementelor în materialul de bază. În același timp o serie de studii au fost efectuate fără a spăla mușchii înainte de împachetare. Cantități de la 1 până la 15 grame de mușchi sunt împachetate în saci de nylon sub formă de rețea cu dimensiunea ochiurilor de 1-2 mm². Sacii cu o suprafață de aproximativ 100 cm² pot să ia o formă sferică sau plată și sunt suspendați în zona de studiu (Cucu-Man Simona, 2002).

Sacii plați au anumite dezavantaje. Forma plată a acestora implică luarea unei decizii privitor la orientarea acestora față de sursă, pe timpul expunerii. Vor fi obținute rezultate diferite dacă sacii vor fi plasați cu fața spre direcția vântului sau cu muchia, dacă sunt plasați vertical sau orizontal. Decizia de a suspenda sacii astfel încât aceștia să aibă cât mai multe grade de libertate nu rezolvă complet problema. Pe de altă parte însă, suprafața plată a sacilor facilitează calcularea ratei de depunere pe unitatea de suprafață. Sacii sferici au rolul de a elimina aceste neajunsuri. Ei sunt foarte ușor, rapid și ieftin de realizat și pot fi cu ușurință suspendați fără a atrage atenția persoanelor neavenite. Un studiu comparativ între saci plați, saci sferici irigați și saci cu mușchi neirigați a demonstrat că, sacii plați și cei sferici irigați dau rezultate comparabile.

Înălțimea la care sunt suspendați săculeții variază de la un studiu la altul, în funcție de condițiile concrete din teren, dar se urmărește în general suspendarea sacilor la o înălțime constantă pe parcursul aceluiași studiu, pentru a evita influența factorului vânt, știut fiind că viteza vântului diferă cu înălțimea. Alegerea corespunzătoare a înălțimii optime pentru expunerea sacilor, dincolo de ușurința în folosirea uneia sau altei înălțimi, rămâne un subiect deschis.

În funcție de condițiile din teren, mușchii sunt sau nu irigați periodic cu apă bidistilată pentru a asigura un schimb ionic maxim pe toată durata studiului. În acest sens se folosesc cutii din polistiren cum se poate observa și din figura 4, putându-se determina astfel cantitatea depunerilor totale sau doar cantitatea depunerilor umede, în funcție de investigația dorită.

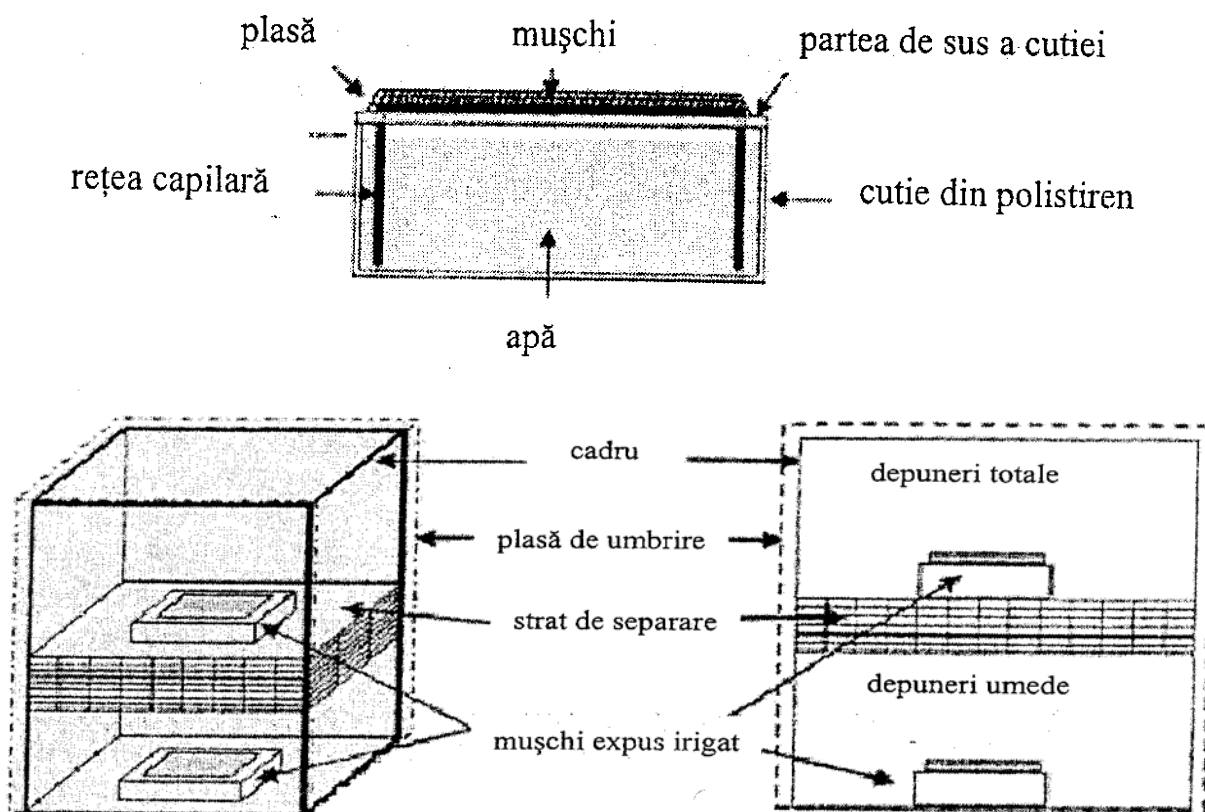


Figura 4. Modalități de expunere a probelor de mușchi irigate (Cucu-Man Simona, 2002).

Datorită capacității limitate de schimb cationic a mușchilor și afinității lor diferite pentru anumiți cationi, expunerea acestora nu trebuie să fie prea lungă, pentru a evita fenomenul de saturație. De asemenea, în medii poluate expunerea prelungită poate conduce la depășirea capacității mușchilor de a reține particule insolubile. De aceea, în majoritatea studiilor, timpul de expunere variază între câteva săptămâni și câteva luni. Pe de altă parte, o anumită cantitate de probă poate fi periodic retrasă de pe teren pentru a se urmări evoluția procesului de asimilare. Pentru efectuarea unor studii continue de monitorizare activă, săculeții pot fi schimbați periodic fără a fi schimbată însă și poziționarea lor în teren.

La terminarea perioadei de expunere, mușchii sunt scoși cu grijă din saci, uscați și omogenizați, urmând în continuare să treacă prin etapele corespunzătoare de pregătire a probelor pentru analiză, în funcție de metoda instrumentală aleasă.

I.2.2 Biomonitorizarea pasivă cu mușchi

Biomonitorizarea pasivă este „un sistem biologic integrat de măsurare a poluării”. Avantajul său constă în posibilitatea utilizării biomonitorilor autohtoni, care trăiesc în mediul investigat. În același timp este un mijloc ideal pentru observații pe perioade mai mari de timp, în condițiile folosirii materialelor durabile adecvate. Este o metodă recomandată pentru studii pe arii largi de investigație (este aplicată pentru aproape toată Europa) datorită existenței unor specii cu proprietăți de biomonitori larg răspândite. O altă metodă utilizată uneori este intercalibrarea speciilor autohtone cu alte specii care, fiind verificate în timp ca fiind biomonitori, pot fi considerate specii standard. Biomonitorizarea pasivă are marele avantaj de a permite studiul pe scară largă a efectelor poluării cu anumiți compuși chimici. Aplicarea acestei metode a permis crearea unei baze de date care s-a dovedit a fi foarte utilă în monitorizările pe termen lung.

Atât bioindicatorii cât și biomonitorii pot fi deci considerați ca fiind organisme sau comunități de organisme care reacționează la modificări ale mediului prin modificări ale activității lor proprii. Aceste reacții depind nu numai de factorul care trebuie monitorizat, dar și de starea de nutriție și hidratare, vârstă, sex, ereditate și concurența între indivizi sau specii. Trebuie avute deci în vedere câteva considerente.

a. Nu are sens folosirea unui singur individ pentru monitorizare. Se recomandă folosirea unui număr de cel puțin zece indivizi pentru a compensa efectele factorilor de mai sus și a permite interpretarea statistică a rezultatelor;

b. Într-un grup de indivizi, oricum vor exista anumite specimene care vor reacționa mai rapid și/sau mai intens, altele mai lent și/sau mai slab. Aceasta înseamnă că media reacțiilor va fi direct proporțională cu amplitudinea factorului de monitorizat. Deci nu numai că fiecare monitor este indicator, dar este posibilă și viceversa, adică folosirea unui indicator ca monitor. De exemplu, lichenii, în special cei epifitici, sunt cunoscuți ca fiind buni indicatori ai calității aerului. Absența acestora poate indica alterarea calității mediului, mai ales datorită poluării cu SO₂. O asemenea reacție este numai calitativă, și deci, după mulți

autori, bioindicare. Comparând două sau mai multe puncte de sampling în funcție de gradientul de poluare se constată nu numai prezența sau absența lichenilor, dar și o creștere a numărului de licheni proporțional cu calitatea aerului. Acest lucru se poate realiza cu o singură specie de licheni (de exemplu *Hypogymnia physodes*) sau măsurând anumiți parametri (conținutul în clorofilă, fertilitatea sau viteza de creștere) ai unor specii distincte. Este posibilă așadar o cuantificare, indiferent dacă ne situăm la nivel social (toată comunitatea de licheni), populațional (frecvența unei singure specii), la nivel fiziologic (viteza de creștere) sau biochimic (conținutul în clorofilă), nemaifiind vorba despre bioindicare ci biomonitorizare.

CAP. II. METALE GRELE PREZENTE ÎN ATMOSFERĂ

În forma lor simplificată, procesele de bioacumulare pot fi considerate ca o consecință a:

- procesului de adsorbție a rădăcinilor plantelor de suprafață
- debitului apei care circulă ca un transportor prin plantele cormofite.

Cationii pot fi preferați selectiv de diferite părți ale plantei dar eficiența absorbției și rata de transport în plante depind de tăria liganzilor și de produsul de solubilitate și mecanismele care stau la baza facilitării sau blocării sistemului de difuzie și a transportului membranar. Comportamentul chimic al elementelor corelat cu structura de organizare a țesuturilor și biochimia speciilor de plante perene, devin acei factori cheie de înțelegere a mecanismului de bioacumulare. În concluzie, structura biochimică și modul de organizare al speciilor de plante sunt factorii esențiali de bioacumulare în funcție de caracteristicile chimice a elementelor bioacumulate (**Streit și alții., 1993**).

CAP. III ASPECTE ANALITICE

În afară de alegerea organismelor selective și specifice, folosirea plantelor ca bioindicatori necesită analiza elementelor cu înaltă acuratețe și precizie. Din acest motiv, toți factorii care ar putea influența rezultatul, trebuie eliminăți. Aceștia includ erori care pot apărea în timpul sampling-ului, prelevării probelor, determinării instrumentale și nu în ultimul rând, în timpul prelucrării și evaluării datelor. De aceea, este necesar ca în cadrul biomonitorizării elementelor chimice să se ia în calcul problemele de bază în analiza chimică a speciilor din mediu. Problemele din această arie au fost prezentate pe larg de către **Markert, 1992**.

PARTEA a II-a – CONTRIBUȚII PERSONALE

CAP. I. PLAN DE MONITORIZARE

I.1. Descrierea zonei investigate

I.1.1. Așezarea geografică

Comuna Șaru Dornei este localizată într-o prelungire tentaculară a Depresiunii Dornelor, la aproximativ 10 Km de stațiunea balneoclimaterică Vatra Dornei. Coordonatele geografice care traversează localitatea sunt: 47°17' latitudine nordică și 22°20' longitudine estică.

Localitatea se învecinează spre nord cu orașul Vatra Dornei, limita fiind pe culmea Dealului Negru, spre est și sud-est are ca vecini, comunele Dorna Arini și Panaci, delimitările fiind pe culmile: Vârful Șarului și Dealul Rusului. În partea sud-vestică, Munții Călimani despart comuna de județele: Harghita, Mureș și Bistrița, iar în nord-vest Culmea Șerbei o delimitează de comuna Dorna Candrenilor.

Pe drept cuvânt se poate spune că delimitarea urmărește aproape în totalitate cumpăna apelor. Legăturile cu zonele învecinate fiind posibile pe D.J. 174F spre orașul Vatra Dornei și spre Valea Bistriței, iar prin fosta exploatare minieră Călimani, spre localitatea Toplița. Peste Șeaua Păltinișului se realizează legătura cu județul Harghita spre localitatea Bilbor, așa cum se poate observa și din harta geografică a comunei, figura 1:

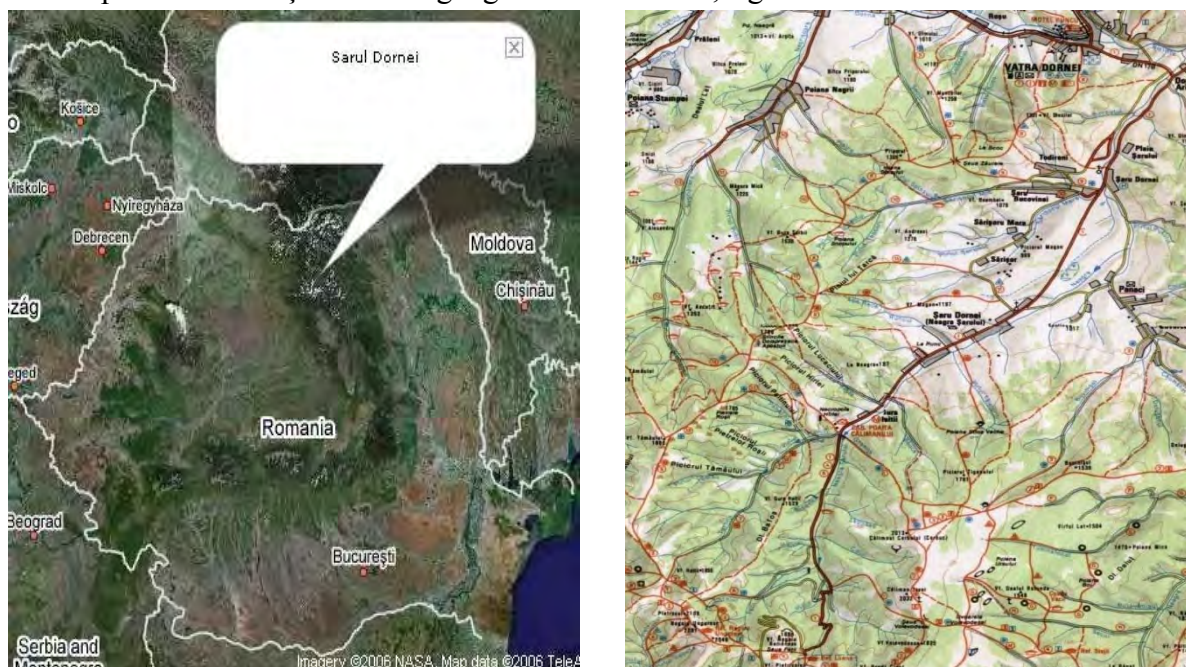


Figura 1. Harta geografică a comunei Șaru Dornei (Mezdrea Cojocăreanu Pața, 2010)

I.1.2. Istoric

Comuna Șaru Dornei este atestată istoric în documente scrise din anul 1630, fiind situată în străvechea vatră a Țării Dornelor, locuită de „urmași ai luptătorilor dinaintea descălecării (1330 n.n), cu săteni ai timpurilor legendare și eroice care se deosebesc de locuitorii de la șes atât prin obiceiurile lor, cât și prin modul în care se prezintă”. Dinamica evenimentelor istorice prin care au trecut gospodarii din Șaru Dornei este deosebit de complexă, de la străvechea calitate de răzeși liberi și proprietari de drept natural a unor mari suprafețe de teren arabil, fânețe, pășune și forestier, la cea de dezmoșteniți prin voie domnească, constrângere boierească sau regim comunist.

Denumirea comunei se regăsește într-o legendă care spune că Dragoș Vodă, trecând din Maramureș prin pasul Prislop, pe valea Bistriței Aurii, ar fi poposit la Iacobenii. La o vânătoare pe muntele Oușoru, a rănit o căprioară și, în urmărirea ei, a cunoscut-o pe frumoasa Dorina, de care s-a îndrăgostit. Revenind după câțiva ani la căsuța de pe malul apei Dorinei (de aici numele Vatra Dornei), Dragoș află că este plecată cu șirul de oi spre muntele Călimani. Plecând în căutarea ei, Dorina nu îl recunoaște, se ascunde și este rănită de săgeata voievodului care crede că a dat peste o sălbăticiune. Astfel, mergând pe urma șirului Dorinei (Șaru Dornei), Dragoș ar fi trăit ziua cea mai neagră (Neagra Șarului), atunci când și-a ucis iubita.

Istoria localităților dornene, făcând parte din Țara de Sus a Moldovei, începe să se modifice pe plan social, economic și cultural în perioada 1774 – 1918, deoarece locuitorii din Bucovina devin supuși ai coroanei austriece, în timp ce Șaru Dornei și Neagra Șarului au rămas în continuare sub administrație moldovenească. Actuala comună Șaru Dornei este rezultatul comasării a două comune care și-au scris în timp propria istorie - Șaru Dornei și Neagra Șarului - în urma reformei administrativ - teritoriale din anul 1968.

I.1.3. Relieful

Acest ținut al comunei Șaru Dornei, de la limita sud-vestică a județului Suceava este situat aproape în întregime în bazinul hidrografic al râului Neagra.

Teritoriul comunei prezintă frecvente denivelări, mai pronunțate fiind în partea de nord-vest și sud-vest. Zona de lunci este slab reprezentată. Partea estică a localității cuprinde terasa depresionară, intramontană, care se îngustează mult spre sud.

Trecerea de la zona depresionară spre cea montană, se face, în partea estică, prin pante abrupte, așa cum se observă pe Dealul Rusului (1540 m) și Vârful Șarului (1523 m). Spre nord și nord-vest, pantele sunt mai line, cu înălțimi medii de ~1300 m. În continuarea zonei deluroase, se ridică spre sud și sud-vest Munții Călimani, cu înălțimi de peste 2100m, așa cum se observă și din figura 2.



Figura 2. Imagine de ansamblu a Comunei Șaru Dornei (**Mezdrea Cojocăreanu Pața, 2010**)

I.1.4. Clima

Luând în considerare poziția sa geografică, temperaturile medii anuale, temperaturile extreme, amplitudinile termice, se remarcă ușor caracterul temperat – continental al climei din comuna Șaru Dornei. Temperatura maximă absolută a atins valori de 34 °C, iar temperaturile minime înregistrate au coborât până la -38,5 °C, în data de 13 ianuarie 1950, în orașul Vatra Dornei. Valorile medii lunare și anuale ale temperaturilor din această zonă sunt prezentate în tabelul 1, conform datelor primite de la Stația Meteo Călimani.

Tabelul 1. Valorile medii lunare și anuale ale temperaturilor din această zonă (°C)

An/ Luna	2004	2005	2006	2007	2008	2009
Ianuarie	- 6.7	- 4.2	- 4.6	- 2.9	- 2.3	- 3.2
Februarie	- 4.3	- 5.5	- 5.3	0.3	- 2.5	- 7.1
Martie	- 1.0	- 4.5	- 2.3	0.4	- 0.8	- 2.8
Aprilie	3.7	3.6	4.2	2.5	3.5	3.1
Mai	6.5	9.5	7.4	10.9	8.7	13.9
Iunie	11.3	10.9	11.5	12.8	13.4	13.8
Iulie	14.2	14.3	14.9	16.2	14.2	13.8
August	13.8	13.9	13.3	13.6	15.5	14.9
Septembrie	9.7	11.4	10.6	9.0	8.8	9.0
Octombrie	7.1	5.7	4.6	4.6	7.9	2.7
Noiembrie	2.0	0.8	2.6	4.0	3.5	3.7
Decembrie	- 0.6	- 3.2	1.2	- 3.2	- 1.3	- 0.5

Altitudinea la care este situată localitatea determină un climat de munte. Influența altitudinii se resimte și în regimul precipitațiilor atmosferice.

Umiditatea relativă medie este ridicată în lunile de iarnă (decembrie - ianuarie) și scăzută în lunile de vară (iulie - august). Acest climat se resimte și în succesiunea anotimpurilor.

Primăvara, de obicei, se lasă mult așteptată, fiind de scurtă durată, foarte bogată în precipitații și cu frecvente inversiuni termice. Uneori peste verdele crud al ierbii se așterne din nou stratul de zăpadă, nu numai pe înălțimile din împrejurimi, ci chiar și în zona depresionară.

Vara este scurtă cu precipitații bogate, cu puține zile însorite și cu nopți răcoroase.

Toamna, de obicei, se instalează, la începutul lunii septembrie, odată cu apariția primelor brume. Aerul de origine nordică aduce ploi reci, iar ceața coboară din munți pe văi. Se înregistrează, totuși, perioade însorite cu cer senin, dar cu diferențe mari de temperatură între zi și noapte.

Iarna este geroasă, cu zăpadă multă, care uneori se depune încă de la începutul lunii noiembrie. Datorită faptului că localitatea este situată în depresiune, străjuită de înălțimi, nu sunt viscole puternice.

Valorile medii lunare și anuale ale precipitațiilor din această zonă sunt sistematizate în tabelul 2, conform datelor de la Stația Meteo Călimani.

Tabelul 2. Valorile medii lunare și anuale ale precipitațiilor din această zonă (L/m²)

An/ Luna	2004	2005	2006	2007	2008	2009
Ianuarie	38.6	96.1	25.6	17.2	34.7	12.6
Februarie	37.1	57.2	51.9	47.5	42.7	47.6
Martie	47.6	34.7	198.7	25.9	120.4	34.6
Aprilie	36.3	79.4	52.4	37.6	93.2	35.5
Mai	109.8	95.6	129.8	80.5	145.9	40.5
Iunie	54.8	148.0	241.5	134.7	87.8	61.4
Iulie	286.7	152.1	177.1	159.9	77.3	176.6
August	117.2	184.8	223.2	187.5	241.5	34.0
Septembrie	78.9	53.2	68.3	136.0	71.5	58.0
Octombrie	57.3	36.6	48.3	70.3	100.4	93.1
Noiembrie	149.0	54.5	24.8	49.7	91.1	20.2
Decembrie	55.6	47.4	12.8	28.2	51.6	35.5

În această zonă, clima este influențată de prezența pădurii, care îmbracă culmile din împrejurimi, creind în interiorul său, un microclimat diferit față de cel din jur. Aceasta se manifestă prin atenuarea extremelor de temperatură ale aerului și solului, reducerea radiației reflectate și a luminozității, creșterea umidității aerului, reducerea vitezei vântului, reglarea umidității solului.

I.1.5. Rețeaua hidrografică

Râul Neagra și afluenții acestuia reprezintă principalele unități hidrografice, la care se adaugă mlaștinile și importante rezerve de ape subterane. Rețeaua hidrografică, bogată în zonă, are un debit mai mare în perioada topirii zăpezilor și a ploilor abundente din timpul verii.

În partea de sud – vest a comunei, o rețea bogată de pâraie brăzdează teritoriul. Devenind în cele din urmă afluenți ai Râului Neagra. Astfel, pâraul Hârla, izvorând din culmea cu același nume, își varsă apele cristaline în Pârâul cu Pește, care în localitatea Gura Haitii, devine afluent al râului Neagra. La aproximativ un kilometru, apele râului Neagra se îmbogățesc, primind afluenții săi: Pârâul Popii, Pârâul Hârjoaica și Pârâul Runc.

În nord – vestul localității, relieful vălurit este străbătut de Pârâul Sărișorul Mare, cu afluenții săi: Șerba, Bârsanca și Sărișorul Mic. Pârâul Sărișorului, în centrul satului Șaru Dornei devine și el afluent al Râului Neagra, care la rândul său se varsă în Râul Bistrița, în localitatea Gura Negrii.

Apele subterane sunt cantonate mai ales în depozitele unor structuri cristalino-mezozoice.

Teritoriul zonei, în partea estică cuprinde mari rezerve de ape minerale renumite prin efectele lor terapeutice, asupra unor afecțiuni ale organismului uman. De asemenea, pe terasa Râului Neagra sunt cantonate ape stătătoare, care formează bahne sau turbării. În acest sens, amintim Turbăriile Tinovul Mare și Tinovul Mic.

I.1.6. Substratul geologic

Din punct de vedere petrografic, se întâlnește toată gama de roci: metamorfice, magmatice și sedimentare, iar vârsta lor se întinde din precambrian până în cuaternar și holocen.

Localitatea este amplasată pe bordura vestică a zonei cristalino-mezozoice a Carpaților Orientali, peste formațiunile sedimentare ale cuverturii post-tectonice ale depresiunii intramontane a Dornelor, precum și peste rocile eruptive pleistocene din partea nord-estică a Munților Călimani.

Formațiunile metamorfice aparțin seriei de Bretila din ciclul precambrian mediu și seriilor de Rebra, Negrișoara, Țibău și Tulgheș din ciclul precambrian superior, paleozoic.

În cuprinsul zonei se găsesc o serie de substanțe minerale utile, care au făcut sau fac obiectul unei exploatare. Dintre acestea amintim:

- * acumulările de sulf din Munții Călimani, care s-au exploatat în trecut,
- * acumulările de minereu de mangan și fier prezente la Dealul Boambei, Pietrele Arse și Dealul Rusului, care s-au exploatat în trecut,
- * acumulările de arsen - sub formă de realgar și auripigment cantonate în șisturi negre grafitoase care au fost cele mai vechi exploatare din zonă,
- * ape minerale carbogazoase și arsenicale - care s-au îmbuteliat la Șaru Dornei,

* roci de construcții (calcare, dolomite, gresii, andezite, pietrișuri și nisipuri), care se exploatează sporadic în cariere mici.

I. 1.7. Solurile

Datorită complexității condițiilor naturale cu rol de factori pedogenetici, solurile din zonă au o gamă variată de tipuri: etajul alpin și subalpin, reprezentat prin vârfurile Munților Călimani, conține soluri acide brune podzolice cu humus brut, extrem oligotrofe și textură ușoară slab productive pentru molid. Flora caracteristică este cea acidofilă de tipul *Vaccinium*.

În zona molidișurilor pure apar solurile brune acide și brune podzolice, lutoase cu humus brut, puțin profunde, semischeletice până la scheletice, oligomezotrofe, mijlociu productive. Tipul caracteristic de floră este molidișul cu *Oxalis Acetosella*.

Solurile turboase oligotrofe se întâlnesc în Tinovul Mare, precum și în diferite puncte din lunca Negrei, vegetația fiind formată dintr-o perină de *Sphagnum* cu specii de *Eriophorum*, *Vaccinium*, *Pinus Silvestis* varietatea *Turffosa*.

În concluzie se poate spune că solurile din zonă sunt puțin profunde, cu textură mijlocie și ușoară, aproape uniforme pe profil.

I. 2. Stabilirea locațiilor

Pentru selecționarea locațiilor s-a avut în vedere punctele în care sunt localizate exploatarea minere din Bazinul Dornelor. Colectarea probelor s-a făcut din puncte aflate la distanțe din ce în ce mai mari, din jurul minelor. Din punctele selecționate s-au colectat probe de sorbenți naturali.

Probele au fost colectate din zonele miniere ale Bazinului Dornelor, în lunile: septembrie - octombrie 2005 (etapa 1) și martie – aprilie 2006 (etapa 2), din 4 locații, după cum reiese din figura 3 :

- Dealul Boambei
- Șaru Dornei
- Sărișorul Mic
- Neagra Șarului

Locația 1 reprezintă media determinărilor din punctele de colectare: 1,7,8

1. Dealul Bombei
7. Șaru Bucovinei
8. Sărișorul Mare.

Locația 2 reprezintă media determinărilor din punctele de colectare: 2,5,6

2. Șaru Dornei
5. Todireni
6. Vîrful Șarului.

Locația 3 reprezintă media determinărilor din punctele de colectare: 3,9,10

3. Sărișor

9. Panaci

10. Vîrful Andreieni.

Locația 4 reprezintă media determinărilor din punctele de colectare: 4,11,12

4. Neagra Șarului

11. Șeștina

12. Vîrful Magan.



Figura. 3 Selecționarea locațiilor (Mezdrea Cojocăreanu Pața și alții, 2010),

CAP. II. BIOMONITORIZAREA PASIVĂ A DEPUNERILOR ATMOSFERICE DE METALE GRELE, ÎN ZONA MINIERĂ A BAZINULUI DORNELOR ÎN PERIOADA 2005-2006

II. 1. Selecționarea probelor de plante pentru analiză

În acest scop s-a avut în vedere specificul plantelor perene care cresc în zonele miniere luate în studiu. În aceste zone predomină mușchi, licheni, plante ierboase și conifere.

S-au colectat 6 specii de mușchi epigeici nativi, 2 specii de licheni epigeici nativi, 2 specii de conifere și o specie de plantă ierboasă. Identificarea taxonomică a speciilor colectate a fost făcută la Facultatea de Biologie, Universitatea Al. I. Cuza, Iași.

II. 2. Colectarea și pregătirea probelor pentru analiză

Procesul de colectare a probelor, s-a realizat conform cercetărilor scandinave (**Ayräs și Reimann, 1995; Rühling, 1994**). Probele au fost colectate cu mănuși de plastic, spatulă și pensete, și puse în pungi de plastic numerotate. Numai zonele verzi și verzi-brune ale plantelor au fost folosite pentru analiză. Între 5 - 10 eşantioane au fost colectate din fiecare locație, de pe o suprafață de 50 x 50 m. Pentru ca probele să fie reprezentative, locațiile de prelevare a probelor au fost amplasate la o distanță minimă de 250-300 m de orice drum și de aproximativ 1 km față de zonele locuite și de 5 km de la zonele intens populate, conform (**Berg și Steinnes, 1997**).

- S-au colectat 6 specii de mușchi epigeici nativi:

- ✓ *Plagiomnium undulatum* (**1.2; 2.3 b; 4.2 b**) – figura 4
- ✓ *Plagiomnium cuspidatum* (**1.3; 3.3; 4.3**) – figura 5
- ✓ *Rhizomnium punctatum* (**1.5; 2.2a**) – figura 6
- ✓ *Polytrichum strictum* (**1.8; 4.2 a**) – figura 7
- ✓ *Thamnobryum alopecurum* (**2.2 b**) – figura 8
- ✓ *Polytrichum commune* (**2.3 a**) – figura 9



Figura 4. *Plagiomnium undulatum*



Figura 5. *Plagiomnium cuspidatum*



Figura 6. *Rhizomnium punctatum*



Figura 7. *Polytrichum strictum*



Figura 8. *Thamnobryum alopecurum*



Figura 9. *Polytrichum commune*

și 2 specii de licheni epigeici nativi:

- ✓ *Cladonia rangiferina* (1.7)
- ✓ *Xanthoria parietina* (2.1)



Figura 10. *Cladonia rangiferina*



Figura 11. *Xanthoria parietina*

- pentru a evidenția capacitatea de acumulare a metalelor grele de către mușchi și licheni, s-au colectat și 2 specii de conifere:

- ✓ *Picea abies* (3.1)
- ✓ *Pinus nigra* (1.1; 3.2)



Figura 12. *Picea abies*

și o specie de plantă ierboasă:

✓ *Fragaria vesca* (1.6; 4.1)



Figura 13 *Pinus nigra*



Figura 14. *Fragaria vesca*

acestea servind ca termen de comparație.



II.3. Analiza chimică

S-au analizat microelementele (metale grele) cu rol esențial în plante Cu (II), Fe (II, III), Zn (II), Cr (III) și Ni (II) și microelementele utile fără a fi socotite absolut necesare: Cd (II) și Pb (II), acestea sunt numite și elemente neesențiale tolerabile în anumite limite.

Probele de plante:

- s-au uscat la temperatura camerei;
- s-au îndepărtat materialele străine (frunze, pământ, organisme epigeice) desprinzând cu ajutorul pensetei numai porțiunile verzi și verzi-brune ale plantei;
- au fost aduse la o greutate constantă;

- cantități de 0,4 - 0,5 g probă s-au dezagregat prin tratare cu 4 mL HNO₃ - 65% (Merck pro analysis) și 1 mL HCl - 37% (Merck pro analysis);
 - s-au evaporat pe baie de nisip în creuzete de teflon;
 - reziduul s-a reluat cu HNO₃ - 0.2%;
 - s-au spălat pe filtru cu HNO₃ - 0.2% și cu apă distilată;
 - s-au adus cantitativ la flacon cotat de 50mL cu apă distilată.
- În paralel s-a pregătit o probă martor cu 4 mL HNO₃ - 65% (Merck pro analysis) și 1 mL HCl - 37% (Merck pro analysis).

Probele de sol: - s-au colectat de la suprafață (0 – 5 cm) din aceleași locații din care s-au colectat probele de plante

- s-au dezagregat prin tratare cu amestec de HNO₃ – conc. (Merck pro analysis) și HCl - conc (Merck pro analysis) în raport volumetric 1/1.

S-a determinat conținutul de metale grele prin AAS-F (spectrometrie de absorbție atomică cu flacără), aparat Perkin Elmer – 3300, cu lămpi cu catod cavitat monoelement. S-a folosit ca tehnică de lucru metoda curbei de etalonare, lucrându-se cu soluții standard Merck, pentru fiecare ion metalic analizat, așa cum este prezentat în tabelul 1.

Tabelul 1. Caracteristicile Spectrofotometrului de absorbție atomică cu flacără

Parametri	Pb	Zn	Ni	Cd	Cu	Cr	Fe
Concentrația standard (μg/mL)	60.0	5.0	20.0	10.0	20.0	20.0	231.0
Curba de etalonare (μg/mL)	0.18	0.018	0.14	1.00	2.00	0.08	0.46
	1.80	0.18	1.40	1.50	4.00	2.00	2.31
	9.00	0.50	1.60	2.00	5.00	4.00	4.62
Lungimea de undă (nm)	217.0	213.9	232.0	228.8	324.8	357.9	248.3
Tip flacără	Aer / acetilenă oxidantă						
Limita de detecție (mg/L)	0.001	0.002	0.001	0.001	0.002	0.003	0.005

II.4. Prelucrarea și interpretarea rezultatelor

Rezultatele experimentale obținute pentru cele 2 seturi de probe de plante colectate la 2 intervale diferite de timp, s-au sistematizat pe locații și pe specii de plante.

Concentrațiile elementelor din plante, exprimate în μg/g plantă uscată, din cele 2 etape sunt prezentate în tabelul 2. corespunzător etapei 1 (septembrie - octombrie 2005) și în tabelul 3. corespunzător etapei 2 (martie – aprilie 2006).

II. 5. Concluzii generale

- ✓ Concluziile generale se referă la aspectele principale ale investigației făcute.
- ✓ Gradul de poluare a zonelor miniere din Bazinul Dornelor.
- ✓ Posibilitatea utilizării plantelor autohtone ca biomonitori pasivi ai metalelor grele.
- ✓ Mecanismul de bioacumulare (biosorbție) a metalelor grele în monitorizarea pasivă.
- ✓ Factorii care influențează sorbția ionilor metalelor grele în biomonitorii selecționați.

Referitor la primul aspect s-a constatat că gradul de poluare cu metale grele a zonei investigate este mult peste limitele admisibile, ceea ce explică și prezența unei vegetații specifice, reduse. Aceasta este reflectată prin valorile mari ale factorului de concentrare (CF) și ale factorului de transfer (TF) pentru toate metalele grele, valori care scad considerabil în etapa 2 comparativ cu etapa 1. Aceasta se explică prin scăderea conținutului de substanțe organice din plantele investigate (**Thomas A., 1983**) în etapa 2 față de etapa 1.

S-a constatat o capacitate mai mare de bioacumulare la mușchi față de licheni, dar coeficienții de corelație justifică selecționarea atât a speciilor de mușchi cât și a celor de licheni investigați ca biomonitori pasivi ai metalelor grele din zonă.

Aceste briofite sunt biomonitori superiori în monitorizarea depunerilor atmosferice de metale grele, față de coniferele și plantele ierboase investigate. În zonele cu grad mare de poluare cu metale grele vegetația este foarte scăzută, în unele locuri lipsind în totalitate.

Singura sursă de poluare cu metale grele din zonă, prin depuneri atmosferice, o constituie emisiile locale din fostele exploatare miniere, zona fiind la distanță de traficul rutier.

Valorile concentrațiilor elementelor determinate sugerează existența unor surse constante de poluare, atât prin depuneri de pulberi ale metalelor grele cât și prin influența substratului. Se confirmă capacitatea mare de bioacumulare a Pb, Zn, Cr, Cd și Fe.

Referitor la mecanismul de biomonitorizare, biosorbție, schimbul de substanțe minerale între mediul extern și protoplast are loc pe două planuri experimental depistabile, fiecare cu mecanisme, randamente și repercusiuni metabolice particulare. Primul plan este pur fizic, numit și pasiv, iar cel de al doilea plan este fiziologic, numit și activ. Unii autori consideră că absorbția fizică (pasivă) are rol secundar iar cea activă are rol de prim ordin. În realitate cele două modalități care asigură absorbția (bioacumularea) metalelor grele se interpretează simultan.

În absorbția pasivă participă o serie de procese fizice cum ar fi: difuziunea, gradientii de concentrație, schimbul de ioni, echilibrul Donnan, entraparea, adsorbția mecanică și polară și formarea combinațiilor chimice în plante (pe suprafața organelor celulare, pe celuloza, pe proteine).

Prin absorbția pasivă, elementele sunt detașabile de pe suprafața plantei prin spălare (precipitații atmosferice).

Absorbția activă presupune legarea reversibilă a ionilor metalelor grele cu componenții membranei, care acționează ca niște transportori, numiți transportori de ioni sau purtători. În concepția modernă a transportorilor, ionii situați la suprafața externă a membranei plasmatică intră în reacție cu transportorul formând complexul transportor-ion (prin adsorbție, adsorbție de schimb, reacții chimice). Complexul transportor – ion nu poate ieși din mediu. Acest complex este foarte mobil în membrană mișcându-se de la suprafața externă până la cea internă a membranei. Ajungând la suprafața internă a citomembranei, complexul transportor – ion se descompune, eliberând ionul în interiorul celulei și se formează precursorul transportorului. Acest precursor nu poate părăsi membrana și nici să lege alt ion. Precursorul este vehiculat înapoi spre partea externă a membranei, unde se transformă din nou în transportor, formează un nou complex cu un alt ion și transportul se repetă. Astfel un număr limitat de transportori (compuși biochimici) pot vehicula un număr nelimitat de ioni. În acest sens prezentăm o schemă (figura 37.) a interrelației produșilor primari și secundari ai metabolismului plantelor, care pot participa la transportul (bioacumularea) ionilor metalelor grele.

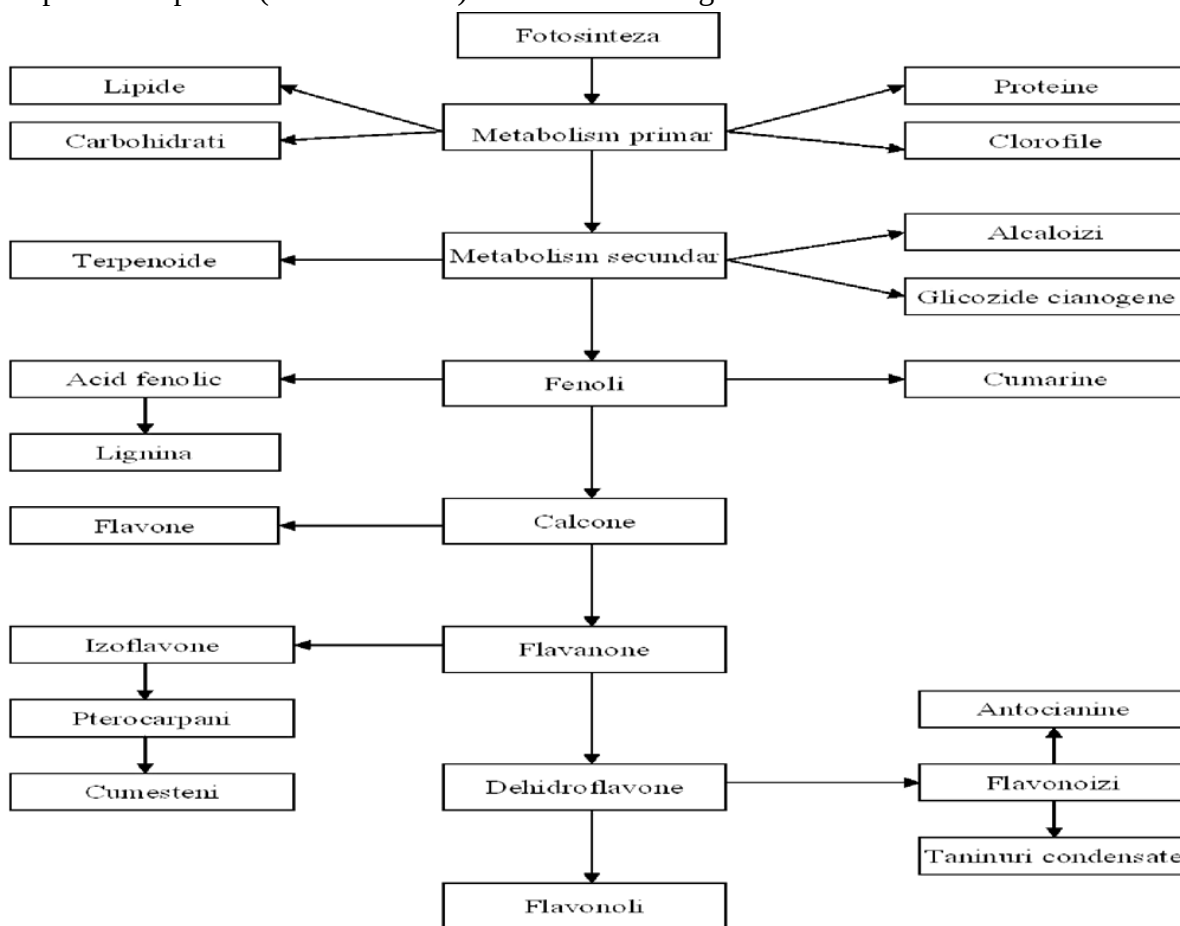


Figura 37. Interrelația produșilor primari și secundari ai metabolismului plantelor

Referitor la factorii care influențează absorbția metalelor grele, subliniem că este dependentă de absorbția sărurilor minerale care la rândul ei este influențată de factorii de mediu

externi și de factorii interni. Factorii externi, care exercită o acțiune de reglare asupra procesului de absorbție a sărurilor minerale, sunt: starea și concentrația soluției externe; interacțiunea ionilor (antagonismul și sinergismul ionilor); pH-ul mediului extern; concentrația CO_2 , S^- , HCO_3^- , PO_4^{3-} , NO_3^- , NH_4^+ , SO_4^{2-} ; temperatura; lumina; conținutul în oxigen; factori care acționează prin intermediul metabolismului.

Factorii interni sunt dependenți de raportul dintre volum și suprafață (mușchi comparativ cu licheni) concentrația sărurilor din celulă, conținutul în glucide și a altor compuși biochimici ai celulei, creșterea, simbioza și ereditatea. Exemplu Fe prezintă antagonism față de PO_4^{3-} , Ca, Cu, Mn, sinergism cu K și Co și intercondiționare cu SO_4^{2-} , NH_4^+ , Mo, Zn. Cuprul prezintă antagonism față de PO_4^{3-} , Ca, Fe, Mn, și intercondiționare cu NH_4^+ , Mo, Zn. Zincul prezintă antagonism față de PO_4^{3-} , Ca, și intercondiționare cu SO_4^{2-} , Mg, Fe, Cu, Mn. Interacțiunea Fe - Cu este afectată de o nutriție neechilibrată cu azot. Creșterea conținutului în azot duce la creșterea concentrației Fe și scăderea concentrației de Cu. Interacțiunea P - Fe se manifestă prin scăderea concentrației de Fe odată cu creșterea concentrației de fosfor, datorită formării produsului insolubil $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$. Interacțiunea P - Zn se manifestă prin scăderea concentrației de Zn la concentrații mari ale P, prin formarea combinației $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ insolubilă.

CAP. III. BIOMONITORIZAREA ACTIVĂ A DEPUNERILOR ATMOSFERICE DE METALE GRELE, ÎN ZONA MINIERĂ A BAZINULUI DORNELOR ÎN PERIOADA 2008 – 2009

III. 1. Selecționarea probelor de plante pentru analiză

III.1.1. Descrierea zonei investigate

Pentru tehnica de biomonitorizare activă s-au folosit săculeți cu mușchi *Sphagnum spp.*, mușchi care provine din **Turbaria Tinovul Mare Poiana Stampei**. Rezervația se află pe teritoriul comunei Poiana Stampei, figura 1., și reprezintă cea mai întinsă rezervație de turbă naturală din țara noastră. Pătrunderea în tinov se face prin traversarea unui pod de lemn peste pâraiașul Casoi. Acest tinov, declarat monument al naturii în 1955, este situat la o altitudine medie de 880 m și este străbătut de un pod de lemn lung de 900 m care permite vizitarea rezervației pe orice vreme. Datorită apei ce mustește continuu în stratul gros de mușchi lax, ușor bombat, cu mii de perini moi din diferiți mușchi higroscopici, se pătrunde foarte

greu, mai ales pe timp ploios în afara podului construit.



Figura 1. Tinovul Poiana Stampei

Se știe că tinoavele oligotrofe prezintă o mare carență a solului și a apei în substanțe minerale nutritive, mai ales în calcar. De aceea, flora prezentă, destul de săracă, este silită să se hrănească mai mult din particule eoliene și din precipitații atmosferice. Datorită mușchilor ce vegetează abundent, mai ales celor din genul *Sphagnum*, solul și apa au devenit puternic acide, colorate în nuanțe gradate de brun, predominând acizii humici și huminici. Flora bacteriană lipsește în totalitate de la câțiva centimetri de la suprafață, datorită acidității și lipsei de oxigen. Așa se explică de ce polenul depus de-a lungul secolelor în strate succesive de turbă este conservat în condiții optime, păstrându-se până în zilele noastre numeroase relicve glaciare. În baza analizelor sporo-polinice, s-a determinat în timp și în spațiu cu precizie evoluția florei de la formarea turbăriilor acum câteva mii de ani.

Într-o lucrare documentară, acad. Emil Pop arată că “zăcămintul turbos este o arhivă multimilenară, documentară, din care se poate reconstitui flora mlaștinii care s-a succedat sub imperiul diverselor climate, cât a durat sedimentarea”.

În prezent, elementul forestier predominant este pinul silvestru (*Pinus silvestris* varietatea *turfosa*) ce vegetează greu, atingând diametre cuprinse între 10-22 cm la vârste în jur de 100 de ani, mestecănușul pufos (*Betula pubescens*) și unii hibrizi ai mestecănușului (*Betula hybrida* = *Betula pubescens* x *Betula verrucosa*, și *Betula warnstorffii* = *Betula humilis* x *Betula verrucosa*), precum și alte specii comune, din care amintim scorușul, plopul și molizii din zona de protecție.

Flora ierbacee este destul de săracă, remarcându-se frecvent următoarele specii: feriga (*Dryopteris cristata*), merișorul (*Vaccinium vitis-idaea*), afinul (*Vaccinium myrtillus*),

răchițeaua (*Vaccinium oxycoccus*), ruginarea (*Andromeda polyfolia*), vuietoarea (*Empetrum nigrum*), calcea calului (*Caltha palustris subspecia laeta*), gălbăsoara de turbărie (*Lysimachia thysiflora*), curechiul de munte (*Ligularia sibirica*), bumbăcărița (*Eriophorum vaginatum*), rogozul (*Carex pauciflora*), trestia de turbă (*Calamagrostis neglecta*) iar dintre briofite menționăm: *Sphagnum wulfianum* (mușchi frunzos relict arctic și subarctic caracteristic unor zone periferice de zăvoaie de tip finlandic), *Splachnum ampullaceum*, *Thuidium lanatum*.

Faptul că tinoavele oligotrofe conservă speciile relict și cele actuale, fiind deci un document viu al sucesiunii speciilor multimilenare, le conferă o importanță științifică deosebită atât pentru adâncirea studiilor de evoluție cât și pentru partea practică a exploatării raționale a unora din ele pentru calitățile lor deosebite (curative, material izolator, turbă medicinală **(în trecut, mușchiul de turbă uscat se folosea ca vată medicinală datorită proprietății higroscopice deosebite, dar și pentru că posedă un pH acid care distruge patogenii din răni)**, îngrășaminte pentru flori).

III.1.2 Caracterizarea Mușchiului *Sphagnum* Spp. și a turbei provenite din Tinovul Poiana Stampei

Mușchii frunzoși aparțin clasei Musci. Au corpul diferențiat (corp vegetativ cormoidic) în tulpiniță, frunzișoare, rizozomi (rădăcini rudimentare). Din acest motiv mai sunt numiți mușchi superiori. Există specii monoice de mușchii (au pe același individ tulpini femele respective masculine) și specii dioice. Mușchii frunzoși cresc în păduri, la baza arborilor, pe sol, pe pietre, pe stânci. Există numeroase specii care aparțin Clasei Musci printre care se numără și mușchiul de turbă (*Sphagnum cymbifolium sin. Sphagnum palustre*).

Mușchiul de turbă *Sphagnum spp.* este o plantă monoică, subalpină, cu creștere continuă care trăiește în bălți, mlaștini și în păduri cu exces de umiditate. Are două tipuri de frunzulițe; unele vii, fotosintetizatoare, care se înalță peste luciul de apă și altele moarte ce se formează sub nivelul apei. Celulele moarte sunt extrem de hidrofile acumulând cantități impresionante de apă. Organele sexuale se formează pe ramurile secundare, laterale (figura 2.). Din părțile nevii, submerse ale plantei se formează turba printr-un proces lent de carbonizare.

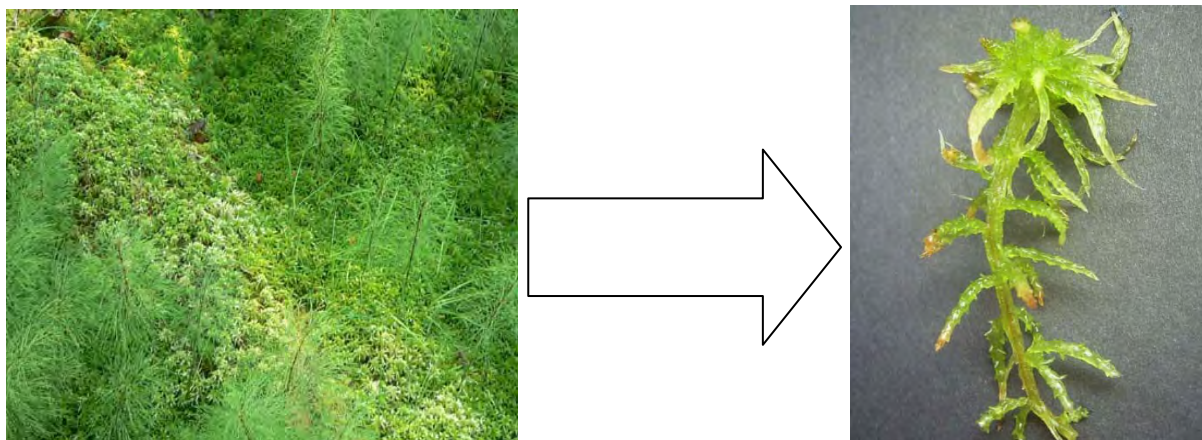


Figura 2. Mușchiul *Sphagnum Spp.*

Principalii constituenți ai turbei - celuloza, lignina, acizii humici și fulvici – conțin un mare număr de atomi de carbon, hidrogen, oxigen legați între ei, iar mișcările lor vibraționale de valență și deformare sunt cuplate între ele în mod complicat. Ca urmare, spectrele în infraroșu au o structură foarte complexă, fiind destul de dificilă atribuirea tuturor benzilor de absorbție unor vibrații specifice din moleculă sau unor grupări de atomi (**Balan, și alții, 2008**).

Spectrele IR ale mușchiului de turbă (figura 3.) și ale turbei (figura 4.), înregistrate pe o probă pastilată cu KBr, pot fi împărțite în mai multe domenii în care se evidențiază benzi de intensități diferite ale vibrațiilor de valență (ν) și de deformare (δ) ale grupelor -OH, -CH, -CH₂, -CO, -COOH, etc. (**Balaban și alții., 1983; Romao și alții., 2007; www.rod.beavon.clara.net/spectra.htm**).

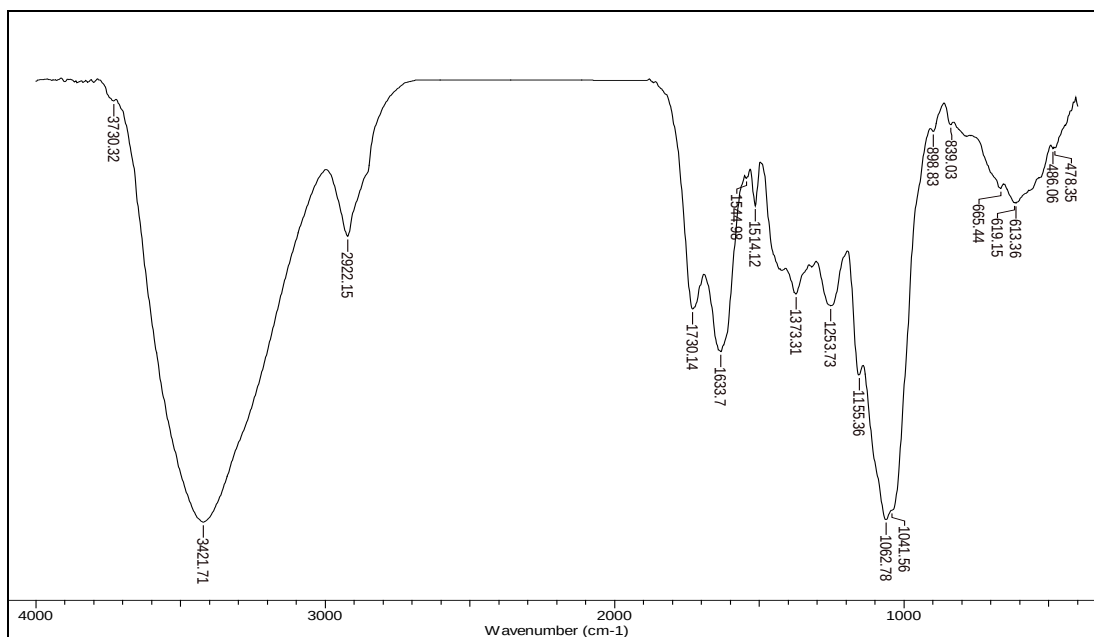


Figura 3. Spectrul FT-IR al mușchiului *Sphagnum Spp.*

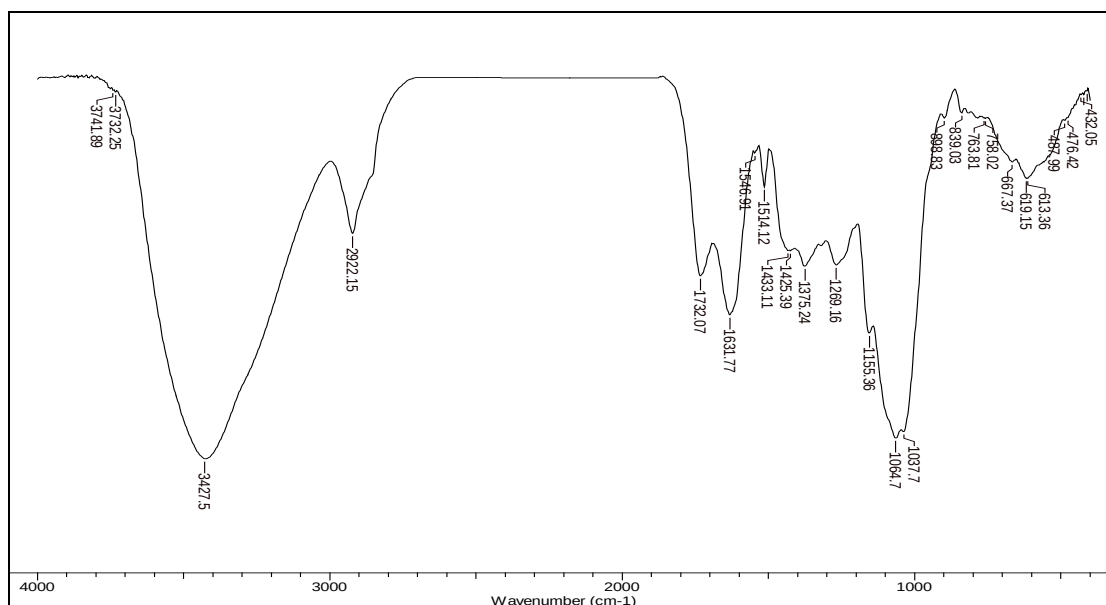


Figura 4. Spectrul FT-IR al turbei de *Sphagnum*

În domeniul $2000 - 4000 \text{ cm}^{-1}$, banda de absorbție de la $3410 - 3420 \text{ cm}^{-1}$ este atribuită vibrațiilor de valență ale grupelor hidroxilice incluse în legături de hidrogen inter- și intramoleculare. Vibrațiile de valență ale grupelor $-\text{CH}_2$ și $-\text{CH}$ determină absorbția la 2920 cm^{-1} . Domeniul $2000 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ este caracterizat de vibrațiile de valență ale legăturilor duble: $-\text{C}=\text{O}$ (grupele carboxil, aldehydică, cetonă, 1732 cm^{-1}) sau a structurilor aromatice (lignină sau alți compuși cu masă moleculară joasă, 1514 cm^{-1}).

Domeniul $1500 - 1200 \text{ cm}^{-1}$ cuprinde benzi de absorbție atribuite vibrațiilor de deformare ale diferitor grupe atomice ($-\text{CH}_2$, $-\text{CH}$, $-\text{OH}$).

Domeniul $1200 - 950 \text{ cm}^{-1}$ este caracterizat printr-o bandă foarte largă de absorbție care se atribuie vibrațiilor de valență ale legăturilor $-\text{C}-\text{O}$, $-\text{C}-\text{C}$, structurii inelare (ciclice). Absorbția puternică în acest domeniu spectral este caracteristică tuturor polizaharidelor.

În domeniul $900 - 400 \text{ cm}^{-1}$, pe fondul unei absorbții largi, se remarcă mai multe picuri determinate de vibrațiile de legănare a grupei $-\text{OH}$ în afara planului de legătură, precum și de însăși legăturile de hidrogen.

Determinările efectuate au evidențiat faptul că principalele caracteristici fizico-chimice ale turbei de *Sphagnum* și ale mușchiului *Sphagnum*, de la Poiana Stampei sunt:

- pH-ul acid;
- conținutul scăzut de cenușă;
- capacitatea de schimb cationic relativ scăzută,

caracteristici care indică un grad scăzut de descompunere a celulozei și ligninei în acizi humici (Kyziol, 2002), deci o turbă provenită mai curând din orizontul superior al zăcămintului.

III. 2. Pregătirea și amplasarea probelor de mușchi

Tehnica expunerii de mușchi presupune colectarea speciilor din mediul lor natural, de obicei relativ puțin poluat. În cazul de față, probele de mușchi Sphagnum au fost colectate din apropierea turbăriei Tinovul Mare Poiana Stampei. Pentru colectarea probelor au fost folosite mănuși, pungi, spatule și pensete de politetrafluoroetilena (PTFE), polietilena (PE), cauciuc siliconic și polivinilclorură (PVC).

Plantele au fost curățate, aduse la greutate constantă și apoi expuse în săculeți speciali din poliamida în zonele de studiu. Dispunerea probelor este importantă deoarece trebuie să asigure reținerea eficientă din toate direcțiile dar și acumularea poluanților prin sedimentare și impact.

O serie de lucrări recomandă spălarea prealabilă a mușchilor, cu scopul de a obține o concentrație cât mai uniformă a elementelor în materialul de bază. În același timp o serie de studii au fost efectuate fără a spăla mușchii înainte de împachetare. În cazul nostru, mușchii nu au fost spălați.

Cantități de aproximativ 4 grame de mușchi au fost împachetate în saci de poliamidă sub formă de rețea, cu dimensiunea ochiurilor de 1- 2 mm². Sacii au fost spălați înainte de a introduce probele, cu un amestec de HNO₃ și HCl 3:1, pentru a evita o posibilă contaminare. Sacii de formă sferică au fost suspendați în zona de studiu, pe un suport din lemn, la o înălțime de 1.5 metri, așa cum se observă în figura 5.



Figura 5. Amplasarea probelor de mușchi

Probele au fost amplasate în luna aprilie 2008, în cele 4 locații așa cum se observă din figura 2, CAP.I. :

- I. Dealul Boambei
- II. Șaru Dornei
- III. Sărișorul Mic
- IV. Neagra Șarului.

III. 3. Colectarea și pregătirea probelor pentru analiză

S-au colectat câte 2 săculeți, la intervale de 30 zile (în lunile: mai – et. 1, iunie – et. 2, iulie – et. 3, august – et. 4 și septembrie – et. 5).

După perioada de expunere, probele de mușchi:

- au fost scoase din săculeți folosind mănuși și pensete de plastic;
- s-au uscat la temperatura camerei;
- au fost aduse la o greutate constantă (uscarea la etuvă, la 105 °C);

- - s-a determinat concentrația metalelor grele folosind un spectrofotometru de absorbție atomică cu cuptor de grafit, *GBC Avanta PM*, care are ca sursă spectrală Lămpile cu Catod Cavitar. Am ales spectrofotometria de absorbție atomică cu cuptor de grafit deoarece are o sensibilitate mult mai ridicată decât spectrofotometria de absorbție atomică cu flacără.

III.4. Prelucrarea și interpretarea rezultatelor

S-au analizat microelementele (metale grele) cu rol esențial în plante Cu (II), Fe (II, III) și Mn (II), și microelementele utile fără a fi socotite absolut necesare: Cd (II) și Pb (II), acestea sunt numite și elemente neesențiale tolerabile în anumite limite. Rezultatele experimentale obținute pentru probele de plante colectate din cele 4 locații, la intervale diferite de timp, au fost sistematizate în tabelul 1.

III.5. Concluzii generale

Mușchiul *Sphagnum Spp.* este un biomonitor superior în monitorizarea depunerilor atmosferice de metale grele, față de alte specii de mușchi, licheni, coniferele și plantele ierboase investigate, în alte studii. În zonele cu grad mare de poluare cu metale grele vegetația este foarte scăzută (reprezentată în principal de specii de plante inferioare - mușchi și licheni) în acest caz putându-se aplica metoda de biomonitorizare pasivă, sau în unele locuri vegetația lipsește în totalitate, singura posibilitate de monitorizare, în acest caz fiind biomonitorizarea activă - cu mușchi transplantat.

În atmosfera contaminată formele de creștere a mușchiului, cu un raport ridicat suprafață/volum și suprafață/masă uscată, precum și morfologia ramificată și creșterea sub forme de covoare extinse favorizează acumularea de particule. Tulpinițele acoperite cu foarte multe frunzulițe măresc capacitatea mușchilor de a colecta și reține particule. La speciile ectohidrice (*Sphagnum*) accesul cationilor solubili la centrul de schimb din pereții celulari este liber datorită absenței cuticulei. Se știe de foarte mult timp că țesutul briofitelor este un puternic schimbător de ioni.

S-a demonstrat, că între 20-25% din masa uscată a mușchiului *Sphagnum* este formată din acizi poliuronic neesterificați, ceea ce conferă mușchiului o mare capacitate de schimb cationic (900-1500 $\mu\text{mol/g}$) care reprezintă 1/10 până la 1/3 din capacitate a de schimb a unei rășini sintetice schimbătoare de ioni.

Singura sursă de poluare cu metale grele din zonă, prin depuneri atmosferice, o constituie emisiile locale din exploatările miniere și pulberile care ajung pe calea aerului, zona investigată fiind la o distanță mare de traficul rutier.

Se observă o creștere a concentrației de Cd (II), în primele trei luni, și o scădere în ultimele două luni, în toate cele patru locații, datorită cantităților mari de precipitații care au fost raportate în luna august (etapa 4).

Se observă o creștere a concentrației de Cu (II), în primele trei luni, și o scădere în ultimele două luni, în locațiile I (Dealul Boambei) și IV (Neagra Șarului) și o creștere continuă în locația II (Șaru Dornei) și III (Sărișorul Mic). Scăderea în luna august (etapa 4) se datorează cantităților foarte mari de precipitații înregistrate.

Se observă o creștere a concentrației de Mn (II), în cele cinci luni, în toate cele patru locații, cu o excepție, în locația II (Șaru Dornei), unde se observă o scădere în ultimele două luni, care se datorează cantităților foarte mari de precipitații.

Se observă o creștere continuă a concentrației de Fe (II, III), în cele cinci etape de colectare, în toate cele patru locații.

Se observă o creștere a concentrației de Pb (II), în cele cinci etape de colectare, în toate cele patru locații, cu o excepție, în etapa a 4-a (luna august) în toate cele patru locații, când se observă o scădere, datorată cantităților mari de precipitații, conform datelor furnizate de la Stația Meteorologică din Călimani.

Valori mari ale concentrației de Cd (II), Cu (II) și Pb (II) au fost determinate în locația IV (Neagra Șarului), de Mn (II) au fost determinate în locația III (Sărișorul Mic) și de Fe (II, III), în locația I (Dealul Boambei), ceea ce arată un grad mare de poluare a acestor locații cu metalele investigate.

Se observă valori mari ale factorului de concentrare pentru Cd, și Cu, dar și pentru Mn, Fe și Pb, ceea ce explică faptul că mușchiul *Sphagnum Spp.* poate fi folosit cu succes în biomonitorizarea activă a depunerilor de metale grele, în zonele intens poluate, în care vegetația lipsește sau este foarte redusă.

Prin biomonitorizarea activă se poate determina concentrația ionilor metalelor grele din atmosferă, folosind biosorbenti și se poate determina evoluția în timp a acestor poluanți, în timp ce folosind o metodă de monitorizare instrumentală putem determina concentrația ionului metalic într-o anumită perioadă de timp. Metoda instrumentală este mult mai costisitoare și nu putem determina evoluția în timp a poluanților, ci doar într-o anumită perioadă, iar dacă concentrațiile ionilor metalici sunt mici este posibil să nu poată fi detectate de instrumente, în timp ce prin biomonitorizare concentrațiile se acumulează în timp în biomonitori, putând fi ușor determinate prin metode analitice de înaltă specificitate.

CAP. IV. BIOMONITORIZAREA PASIVĂ A DEPUNERILOR ATMOSFERICE DE METALE GRELE, ÎN ZONA MINIERĂ A BAZINULUI DORNELOR ÎN PERIOADA 2007-2009

IV. 1. Selecționarea probelor de plante pentru analiză

În acest scop s-a avut în vedere specificul plantelor perene care cresc în zonele miniere luate în studiu. S-au colectat specii de mușchi epigeici nativi din Familia *Sphagnum*, așa cum se observă în figura 1. Identificarea taxonomică a speciilor colectate a fost făcută la Facultatea de Biologie, Universitatea Al. I. Cuza, Iași.



Figura 1. Mușchiul *Sphagnum* Spp.

IV.2. Colectarea și pregătirea probelor pentru analiză

Procesul de colectare a probelor, s-a realizat conform cercetărilor scandinave (**Ayräs și Reimann, 1995; Rühling, 1994**). Probele au fost colectate cu mănuși de plastic, spatulă și pensete, și puse în pungi de plastic numerotate. Numai zonele verzi și verzi-brune ale plantelor au fost folosite pentru analiză. Între 5 - 10 eşantioane au fost colectate din fiecare locație, de pe o suprafață de 50x50m. Pentru ca probele să fie reprezentative, locațiile de prelevare a probelor au fost amplasate la o distanță minimă de 250-300 m de orice drum și de aproximativ 1 km față de zonele locuite și de 5 km de la zonele intens populate, conform (**Berg și Steinnes, 1997, Mocanu, 2002**). Probele au fost colectate din aceleași locații din care au fost prelevate și probele pentru biomonitorizarea activă, începând cu luna aprilie 2008, în cele 4 locații așa cum se observă din figura 2, CAP.I. :

- I. Dealul Boambei
- II. Șaru Dornei
- III. Sărișorul Mic
- IV. Neagra Șarului

S-au colectat probele, la intervale de 30 zile (în lunile aprilie - august). La terminarea perioadei de expunere, mușchii au fost colectați în pungi de plastic, aduși în laborator, uscați și omogenizați, urmând în continuare să treacă prin etapele corespunzătoare de pregătire a probelor pentru analiză, în funcție de metoda instrumentală aleasă.

IV.3. Analiza chimică

S-au analizat microelementele (metale grele) cu rol esențial în plante Cu (II), Fe (II, III) și Mn (II), și microelementele utile fără a fi socotite absolut necesare: Cd (II) și Pb (II), acestea sunt numite și elemente neesențiale tolerabile în anumite limite.

Probele de plante:

- s-au uscat la temperatura camerei;
- s-au îndepărtat materialele străine (frunze, pământ, organisme epigeice) desprinzând cu ajutorul pensetei numai porțiunile verzi și verzi-brune ale plantei;
- au fost aduse la o greutate constantă (uscarea la etuvă, la 105 °C);
- s-a determinat concentrația metalelor grele folosind un spectrofotometru de absorbție atomică cu cuptor de grafit, *GBC Avanta PM*, care are ca sursă spectrală Lămpile cu Catod Cavitar. Am ales spectrofotometria de absorbție atomică cu cuptor de grafit deoarece are o sensibilitate mult mai ridicată decât spectrofotometria de absorbție atomică cu flacără.

IV.4. Prelucrarea și interpretarea rezultatelor

S-au analizat microelementele (metale grele) cu rol esențial în plante Cu (II), Fe (II, III) și Mn (II), și microelementele utile fără a fi socotite absolut necesare: Cd (II) și Pb (II), acestea sunt numite și elemente neesențiale tolerabile în anumite limite. Rezultatele

experimentale obținute pentru seturile de probe de plante colectate din cele 4 locații la intervale diferite de timp (i - mai, 1- iunie, 2- iulie, 3- august, 4-septembrie), sunt prezentate în tabelul 1.

IV. 5. Concluzii generale

S-a constatat că gradul de poluare cu metale grele a zonei investigate este mult peste limitele admisibile, ceea ce explică și prezența unei vegetații specifice, reduse. Singura sursă de poluare cu metale grele din zonă, prin depuneri atmosferice, o constituie emisiile locale din fostele exploatări miniere, zona fiind la distanță de traficul rutier.

Se știe că absorbția metalelor grele investigate: Pb, Zn ,Cr, Cd și Fe este favorizată de valori mici ale pH-ului, valori caracteristice pentru habitatul mușchiului *Sphagnum Spp.* date în special de acizii humici și fulvici, dar și de ceilalți constituenți; putându-se astfel explica valorile mari ale concentrațiilor obținute.

Valorile concentrațiilor elementelor determinate sugerează existența unor surse constante de poluare, prin depuneri de pulberi ale metalelor grele dar și prin influența substratului.

Se observă o creștere a concentrației de Cd (II), în primele două luni, și o scădere în luna august (etapa 3), datorită precipitațiilor abundente cu excepția locației IV (Neagra Șarului).

Se observă o creștere a concentrației de Cu (II), în primele două luni, ajungând la o valoare constantă în ultimele două luni, în toate cele patru locații, cu o excepție, în locația III (Sărișorul Mic), unde se observă o creștere continuă.

Se observă o creștere a concentrației de Fe (II, III), în cele cinci etape de colectare, în toate cele patru locații, cu o excepție, în locația IV (Neagra Șarului), unde se observă o scădere în ultimele două luni. Se observă concentrații mari de Fe (II, III), față de valoarea inițială în toate cele patru locații investigate

Se observă o creștere a concentrației de Mn (II), în cele cinci luni, în toate cele patru locații, cu o valoare mare în ultima etapă de colectare, în locațiile I (Dealul Boambei) și II (Șaru Dornei) cu o excepție, în locația IV (Neagra Șarului), unde se observă o scădere în ultimele 2 luni.

Se observă o creștere a concentrației de Pb (II), în cele cinci etape de colectare, în toate cele patru locații, cu o excepție, în locația IV (Neagra Șarului), unde se observă o scădere în ultimele 2 luni. Scăderea se datorează cantităților mari de precipitații care au fost înregistrate în aceste locații în luna august (etapa 3).

Se observă valori mari ale concentrațiilor de Cd (II), Cu (II), Fe (II, III), Mn (II) și Pb (II) față de valoarea inițială, în toate cele patru locații investigate.

Valori mari ale factorilor de concentrare pentru ionii metalele grele investigate, în speciile de mușchi *Sphagnum*, în toate cele patru locații, indică faptul că acest mușchi poate fi folosit cu succes în biomonitorizarea pasivă a ionilor metalelor grele.

CAP. V. STUDII COMPARATIVE ÎNTRE BIOMONITORIZAREA ACTIVĂ ȘI BIOMONITORIZAREA PASIVĂ A DEPUNERILOR DE METALE GRELE DIN ZONA MINIERĂ A BAZINULUI DORNELOR

În condițiile unei poluări intense, în ciuda caracterului relativ tolerant al mușchilor față de agenții poluanți, mușchii pot să lipsească, făcând astfel imposibilă realizarea unor proiecte de biomonitorizare pasivă. Chiar și în cazul în care există mușchi indigeni în zona studiată, poluarea intensă pe termen lung poate să inducă o reducere a eficienței de reținere a poluanților de către mușchi și deci poate să conducă la rezultate neconcludente în cazul biomonitorizării pasive. Mai mult, chiar dacă poluarea nu este atât de severă încât să conducă la dispariția mușchilor, factorul de diversitate a reliefului poate să oblige la colectarea unei mari varietăți de specii de mușchi, chiar și pe o arie relativ mică, fapt care îngreunează monitorizarea, impunându-se studii de intercomparare între specii. Tehnica biomonitorizării active cu mușchi poate să compenseze aceste neajunsuri.

Tehnica biomonitorizării active cu mușchi a fost introdusă în jurul anilor 1970. Această tehnică este aplicată în special în zone foarte poluate, unde organismele indicatoare sunt absente. Prin expunerea pe termen scurt se pot obține informații utile asupra concentrației elementelor poluante, într-un număr mare de puncte de monitorizare. Expunerea de mușchi rezolvă și unele neajunsuri ale biomonitorizării pasive cu specii autohtone. În zone poluate vegetația autohtonă poate suferi din cauza expunerii pe termen lung la poluanții prezenți și eficiența reținerii acestora poate scădea, compararea datelor obținute pentru puncte diferite devenind astfel nerelevantă. Mușchii sunt cei mai utilizați biomonitori ai depunerilor atmosferice de metale grele (**Zeichmeister și alții, 2003a**) care sunt folosiți în acest moment, datorită permeabilității țesutului la apă și minerale, inclusiv metale grele și, de asemenea, datorită sistemului lor de rădăcini slab dezvoltate. Principala sursă de nutrienți pot fi considerate depunerile atmosferice. (**Markert, 1993**). Multe studii cu privire la acest subiect au fost realizate în zone cu diferite grade de poluare din Europa Centrală și de Nord (**Berg și alții, 1995; Berg și Steinnes, 1997; Brown și Brumelis, 1996; Ceburnis și alții, 1999; Grodzinska, 1978; Kubin și Lippo, 1996; Rühling și alții, 1996; Sucharová și Suchara, 1998; Sucharová și Suchara, 2004; Brumelis și alții, 2000**).

Începând cu 1970, când **Rühling și Tyler** au utilizat pentru prima dată mușchiul epigeic *Hylocomium splendens*, acesta a devenit un simbol și un standard pentru toate cercetările următoare în care biomonitorizarea cu mușchi a fost utilizată cu succes pe scară largă (**de Caritat și alții, 2001; Ballach și alții, 2002; Klumpp și alții, 2002**). Au fost utilizate numeroase alte specii de mușchi:

- *Hypnum cupressiforme* (**Stan și alții, 2000; Faus-Kessler și alții, 2001**);
- *Pleurozium schreberi* (**Markert și alții, 1996; de Caritat și alții, 2001**.);
- *Polytrichum formosum* (**Markert și Weckert, 1989**);
- *Scleropodium purum* (**Fernández și Carballeira, 2001, Fernández și alții, 2002.**);

- *Brachytecium salebrosum* (Cucu-Man și alții, 2000.);
- *Bryum argenteum* (Show, 1990; Ballach și alții, 2002.);
- *Sphagnum* Spp. (Steinnes, 1995; Vasconcelos și Tavares, 1998).

Monitorizarea cu mușchi s-a extins din zonele de start: Suedia (Rühling și Tyler, 1971 și 1973; Rühling și alții, 1987) și Norvegia (Hanssen și alții, 1980, Berg și Steinnes, 1987; Steinnes, 1995), în zonele extreme din sudul Europei (Vasconcelos și Tavares, 1998; Fernández și alții, 2002.)

Tehnica expunerii de mușchi presupune colectarea speciilor din mediul lor natural, de obicei relativ puțin poluat. Plantele sunt curățate, spălate (cu apă distilată sau soluții slab acide) și apoi expuse în săculeți speciali din polietilenă. Cele mai utilizate specii pentru expunere sunt *Sphagnum* (*S. auriculatum*, *S. magellanicum*, *S. palustre*, *S. aquarrosus*) dar se cunosc și aplicații ale *Hypnum cupressiforme*, *Pleurozium schreberi*. Speciile *Sphagnum* prezintă un număr mare de centri de schimb raportat la masa plantei, comparativ cu alte specii. Aproximativ două treimi din masa uscată a mușchiului *Sphagnum* este reprezentată de frunzulițe, cu un raport frunzulițe:tulpinițe de aproximativ 6:1. În plus, aceste frunzulițe au structură monostratificată, ceea ce le oferă o suprafață de schimb mare în contact cu atmosfera. În majoritatea speciilor, frunzulițele sunt dispuse spiralat pe tulpiniță, permițând captarea mai ușoară a particulelor atmosferice. Datorită distribuției geografice largi și a capacității mari de reținere a metalelor, mușchiul *Sphagnum* este considerat una dintre cele mai eficiente biomase folosite și în reținerea metalelor din ape poluate.

Disponerea probelor este importantă deoarece trebuie să asigure reținerea eficientă din toate direcțiile dar și acumularea poluanților prin sedimentare și impact. Datorită capacității limitate de schimb a mușchilor și afinității diferite pentru diferiți ioni, perioada de expunere în zone foarte poluate nu trebuie să fie prea lungă, evitând saturarea centrilor de schimb. În general, perioada de expunere în locații industriale se recomandă a fi între câteva săptămâni și 2-3 luni. Studii efectuate pe specii diferite de mușchi (*R. squarrosus* și *P. schreberi*) expuse în locații diferite (zone semi-urbane și rutiere) au arătat că acestea au capacități diferite (Cu) sau similare (Pb, Zn) de a acumula anumite elemente, iar conținutul de clorofilă nu este afectat de conținutul în metale, ci probabil de alți factori.

O serie de studii au arătat că mușchii transplantați au capacitate similară de reținere a diferitelor elemente cu aceea a vegetației indigene și a suprafeței solului, dar eficiența de reținere a mușchilor transplantați este până de 10 ori mai mare decât a acestora din urmă.

Principalul avantaj al folosirii mușchilor transplantați ca biomonitori ai poluării mediului comparativ cu mijloacele instrumentale de monitorizare este desigur cel economic. Întreg procesul de monitorizare este foarte ieftin comparativ cu cel al monitorizării instrumentale. Probele se pregătesc rapid și ușor, pot fi transportate de asemenea cu ușurință spre zonele de interes și fără a suferi deteriorări. Independența de sursele de energie permite utilizarea unui mare număr de puncte de observație pe o arie geografică extinsă și cu numărul necesar de probe duplicat. Simplitatea metodei nu implică precauții suplimentare legate de eventualele deteriorări accidentale ale materialului de studiu sau de ferirea de intemperii. De asemenea,

probele nu au valoare economică și nu pot avea altă întrebuințare, deci sunt mult mai ferite de vandalism decât aparatura instrumentală sofisticată. Nu este însă mai puțin probabil că o parte din probe pot să fie distruse din simpla curiozitate a oamenilor sau chiar a animalelor, în special a păsărilor. În ciuda simplității sacilor cu mușchi s-a constatat o bună concordanță între datele oferite de probele duplicate atât în experimentele din teren cât și în cele din laborator.

Deoarece mușchii transplantați au capacități de colectare similare cu cele ale vegetației indigene, ei oferă informații utile asupra nivelului real de depuneri pe suprafața plantelor. Dezavantajul metodei este că nu oferă decât informații relative privitor la nivelul de poluare a mediului, impunându-se studii suplimentare de intercalibrare cu metodele instrumentale, intercalibrare care are de cele mai multe ori caracter local (adică ecuațiile de intercalibrare pot să fie folosite doar pentru studiul în curs, fără a avea o aplicabilitate general valabilă).

Dacă este să raportăm monitorizarea activă cu mușchi la cea pasivă, prima are marele avantaj de a oferi date corelate cu intervale de timp bine precizate ale expunerii. În plus, se pot calcula rate ale depunerilor raportate la unitatea de suprafață. Caracterul mult mai standardizat al monitorizării active apropie mai mult această metodă de cele instrumentale, chiar dacă nu le poate înlocui pe acestea. Un avantaj care trebuie avut în vedere este posibilitatea de a utiliza această metodă în zone în care mușchii folosiți pentru biomonitorizare pasivă sunt absenți sau prezența lor redusă nu poate să asigure realizarea unei rețele de observație corespunzătoare. Desigur, procesul de pregătire a probelor este mai îndelungat în cazul biomonitorizării active și necesită consum suplimentar de materiale, combustibili și timp.

Prin transplantarea încrucișată a probelor de mușchi, prin aclimatizare timp de 3 ani, între zone poluate și nepoluate și compararea cu probele native s-a constatat că elementele fiziologic active ating în scurt timp valorile concentrațiilor în probele native. Pentru metalele grele în schimb, concentrația în probele transplantate din mediul poluat în mediul nepoluat rămâne stabilă în cei trei ani de transplantare.

Se observă o bună corelație între cele două metode de biomonitorizare activă și pasivă cu unele avantaje pentru biomonitorizarea activă, fapt dovedit prin valorile mai mari ale concentrațiilor de metale investigate.

Trebuie menționat faptul ca în cazul biomonitorizării active, concentrațiile de metale grele provin doar din pulberile atmosferice și nu există nici o influență din partea solului, ceea ce ne permite să determinăm conținutul de metale grele dintr-o anumită locație, într-un anumit timp. În cazul biomonitorizării pasive, planta fiind în arealul său natural intervine și substratul, dar și procesele biochimice din cadrul metabolismului plantei. Prin această metodă se poate determina concentrația de metale grele dintr-o anumită locație, într-un anumit timp, doar dacă cunoaștem și concentrația etalon în planta respectivă, sau concentrația din solul aferent.

Se observă că s-au obținut valori mari ale concentrațiilor de metale investigate (Cd, Cu, Fe, Mn și Pb) atât prin biomonitorizare activă cât și prin biomonitorizare pasivă, ceea ce indică faptul ca în această zonă ambele metode pot fi utilizate pentru determinarea gradului de poluare cu metale grele.

CONCLUZII GENERALE

Pentru selecționarea locațiilor s-au avut în vedere punctele în care sunt localizate exploatările minere din Bazinul Dornelor. Colectarea probelor s-a făcut din puncte aflate la distanțe din ce în ce mai mari, din jurul minelor. S-au analizat microelementele (metale grele) cu rol esențial în plante Cu(II), Fe(II, III), Zn(II), Cr(III), Mn(II) și Ni(II) și microelementele utile fără a fi socotite absolut necesare: Cd(II) și Pb(II), acestea sunt numite și elemente neesențiale tolerabile în anumite limite, care în concentrații peste limita admisă sunt dăunătoare organismului.

Singura sursă de poluare cu metale grele din zonă, prin depuneri atmosferice, o constituie emisiile locale din fostele exploatări miniere, zona fiind la distanță de traficul rutier.

Valorile concentrațiilor elementelor determinate sugerează existența unor surse constante de poluare, atât prin depuneri de pulberi ale metalelor grele cât și prin influența substratului. Se confirmă capacitatea mare de bioacumulare a Pb, Zn, Cr, Cd, Cu, Mn, Ni și Fe.

S-a constatat că gradul de poluare atmosferică cu metale grele a zonelor miniere ale Bazinului Dornelor, este mult peste limitele admisibile, ceea ce explică și prezența unei vegetații specifice, reduse. Aceasta este reflectată prin valorile mari ale factorilor de concentrare (CF) și factorilor de transfer (TF) pentru toate metalele grele, valori care scad considerabil în etapa 2 comparativ cu etapa 1, în perioada 2005-2006. Aceasta se explică prin scăderea conținutului de substanțe organice din plantele investigate, în etapa 2 față de etapa 1, dar și prin faptul că acestea au fost acoperite cu zăpadă și spălate cu cantități mari de precipitații.

S-a observat o capacitate mai mare de bioacumulare la mușchi față de licheni, dar coeficienții de corelație justifică selecționarea atât a speciilor de mușchi cât și de licheni investigați ca biomonitori pasivi ai metalelor grele din zonă. Aceste briofite sunt biomonitori superiori în monitorizarea depunerilor atmosferice de metale grele, față de coniferele și plantele ierboase investigate.

În zonele cu grad mare de poluare cu metale grele vegetația este foarte scăzută, motiv pentru care s-a utilizat metoda de biomonitorizare activă, cu mușchi *Sphagnum* transplantat.

Pentru perioada 2008-2009 folosind biomonitorizarea activă s-a observat:

- o creștere a concentrației de Cd (II), în primele trei luni, și o scădere în ultimele două luni, în toate cele patru locații, datorită cantităților mari de precipitații care au fost raportate în luna august (etapa 4).
- o creștere a concentrației de Cu (II), în primele trei luni, și o scădere în ultimele două luni, în locațiile I (Dealul Boambei) și IV (Neagra Șarului) și o creștere continuă în locațiile II (Șaru Dornei) și III (Sărișorul Mic). Scăderea în luna august (etapa 4) se datorează cantităților foarte mari de precipitații înregistrate.
- o creștere a concentrației de Mn (II), în cele cinci luni, în toate cele patru locații, cu o excepție, în locația II (Șaru Dornei), unde se observă o scădere în ultimele două luni, care se datorează cantităților foarte mari de precipitații.

- o creștere continuă a concentrației de Fe (II, III), în cele cinci etape de colectare, în toate cele patru locații.

- o creștere a concentrației de Pb (II), în cele cinci etape de colectare, în toate cele patru locații, cu o excepție, în etapa a 4-a (luna august) în toate cele patru locații, când se observă o scădere, datorată cantităților mari de precipitații, conform datelor furnizate de la Stația Meteorologică din Călimani.

Valori mari ale concentrației de Cd (II), Cu (II) și Pb (II) au fost determinate în locația IV (Neagra Șarului), de Mn (II) au fost determinate în locația III (Sărișorul Mic) și de Fe (II, III), în locația I (Dealul Boambei), ceea ce arată un grad mare de poluare a acestor locații cu metalele investigate.

S-au determinat valori mari ale factorului de concentrare pentru Cd, și Cu, dar și pentru Mn, Fe și Pb, ceea ce explică faptul că mușchiul *Sphagnum Spp.* poate fi folosit cu succes în biomonitorizarea activă a depunerilor de metale grele, în zonele intens poluate, în care vegetația este foarte redusă sau lipsește în totalitate.

Prin biomonitorizarea activă se poate determina concentrația ionilor metalelor grele din atmosferă, folosind biosorbenti și se poate determina evoluția în timp a acestor poluanți, în timp ce folosind o metodă de monitorizare instrumentală putem determina concentrația ionului metalic într-o anumită perioadă de timp. Metoda instrumentală este mult mai costisitoare și nu putem determina evoluția în timp a poluanților, ci doar într-o anumită perioadă, iar dacă concentrațiile ionilor metalici sunt mici este posibil să nu poată fi detectate de instrumente, în timp ce prin biomonitorizare concentrațiile se acumulează în timp în biomonitori, putând fi ușor determinate prin metode analitice de înaltă specificitate.

Consider că mușchiul *Sphagnum Spp.* provenit din Turbăria Tinovul Mare, Poiana Stampei, utilizat până în prezent la reținerea ionilor metalici din apele uzate, poate fi folosit cu succes și în biomonitorizarea urmelor de metale grele din atmosferă.

Pentru perioada 2008-2009 folosind biomonitorizarea pasivă s-a observat:

- o creștere a concentrației de Cd (II), în primele două luni, și o scădere în luna august (etapa 3), datorită precipitațiilor abundente cu excepția locației IV (Neagra Șarului).

- o creștere a concentrației de Cu (II), în primele două luni, ajungând la o valoare constantă în ultimele două luni, în toate cele patru locații, cu o excepție, în locația III (Sărișorul Mic), unde se observă o creștere continuă.

- o creștere a concentrației de Fe (II, III), în cele cinci etape de colectare, în toate cele patru locații, cu o excepție, în locația IV (Neagra Șarului), unde se observă o scădere în ultimele două luni. Se observă concentrații mari de Fe (II, III), față de valoarea inițială în toate cele patru locații investigate

- o creștere a concentrației de Mn (II), în cele cinci luni, în toate cele patru locații, cu o valoare mare în ultima etapă de colectare, în locațiile I (Dealul Boambei) și II (Șaru Dornei) cu o excepție, în locația IV (Neagra Șarului), unde se observă o scădere în ultimele 2 luni.

- o creștere a concentrației de Pb (II), în cele cinci etape de colectare, în toate cele patru locații, cu o excepție, în locația IV (Neagra Șarului), unde se observă o scădere în ultimele

2 luni. Scăderea se datorează cantităților mari de precipitații care au fost înregistrate în aceste locații în luna august (etapa 3).

Se observă valori mari ale concentrațiilor de Cd (II), Cu (II), Fe (II, III), Mn (II) și Pb (II) față de valoarea inițială, în toate cele patru locații investigate. Valorile mari ale factorilor de concentrare pentru ionii metalele grele investigate, în speciile de mușchi *Sphagnum*, în toate cele patru locații, indică faptul că acest mușchi poate fi folosit cu succes în biomonitorizarea pasivă a ionilor metalelor grele.

În urma comparației celor două metode de biomonitorizare, putem spune că există o corelație bună a acestora, fapt demonstrat prin valorile mari ale concentrațiilor metalelor grele investigate cu unele avantaje pentru biomonitorizarea activă, în care concentrațiile de metale grele provin doar din pulberile atmosferice și nu există nici o influență din partea solului, ceea ce ne permite să determinăm conținutul de metale grele dintr-o anumită locație, într-o anumită perioadă de timp, cu un cost relativ scăzut.

Se observă că s-au obținut valori mari ale concentrațiilor de metale investigate (Cd, Cu, Fe, Mn și Pb) atât prin biomonitorizare activă cât și prin biomonitorizare pasivă, ceea ce indică faptul că în această zonă ambele metode pot fi utilizate pentru determinarea gradului de poluare cu metale grele.

BIBLIOGRAFIE SELECTIVA

Adamo, P., Bargagli, R., Giordano, S., Modenesi, P., Monaci, F., Pittao, E., Spagnuolo, V., Tretiach, M., (2007), "*Natural and pre-treatments induced variability in the chemical composition and morphology of lichens and mosses selected for active monitoring of airborne elements*", Environmental Pollution, 20, 1-9.

Anders, O. U. , Kim, J.I., (1977), "*Representative sampling and the proper use of reference materials*", Journal of Radioanalytical Chemistry **39**, 435 -445.

Ayräs, M., Pavlov, V, Reimann,C., (1995), "*Comparison of sulphur and heavy metal contents and their regional distribution in humus and moss samples from the vicinity of Nikel and Zapoljarnij, Kola Peninsula, Russia*", Water, Air and Soil Pollution, **98**, 3-4, 361-380.

Bailey, S.E., Olin, T. J., Bricka, R. M., Adrian, D.D., (1999), "*A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals*", Water Res., **33**, 11, 2469-2479.

Baker A. J. M., (1981), "*Accumulators and excluders - strategies in the response of plants to heavy metals*", J. Plant Nutrition **3**, 643 — 654.

Balaban, A.T., Banciu, M., Pogany, I., (1983), „*Aplicații ale metodelor fizice în chimia organică*”, Ed. Științifică și Enciclopedică, București.

Balan, C.D., Bilba, D., Macoveanu, M., (2008), "*Removal of cadmium (II) from aqueous solutions by Sphagnum moss peat: equilibrium study*", Environmental Engineering and Management Journal, **7** (1), 17-23.

Clements, F. E., (1920) "*Plant Indicators. The Relation of Plant Communities to Process and Practice*", Carnegie Institute, Washington.

Cowie , A., Crowther, J., and Ramsaran, S., (1989), “*Oxford Advanced Learner’s Dictionary of Curent English*”, Oxford University Press, Oxford, 1579.

Cucu-Man S., Bejan I., Steinnes E., Mocanu R., (2000), “*Heavy metal atmospheric deposition in Iași area studied by the moss biomonitoring technique*”, 1st Romanian International Conference on Analytical Chemistry, Brașov, Romania.

Cucu-Man S., Mocanu R., Steinnes E., (2002), “*Atmospheric heavy metal survey by means of mosses: Regional study (Iași, Romania)*”, Environmental Engineering and Management Journal, **1**, 533-540.

Darley, D. F., (1960),” *Use of plants for air pollution monitoring*”. J. Air Poll. Control Assoc. **10**, 198-199.

Fernández J.A., Aboal J.R., Couto J.A., Carballeira A., (2002), “*Sampling optimization at the sampling-site scale for monitoring atmospheric deposition using moss chemistry*”, Atmospheric Environment, **36**, 1163-1172.

Ferry, B. W., Baddeley, M. S., and Hawksworth, D. L., (1973), “*Air Polution and Lichens*”, Anthole press, London, 389.

Fiedler, H. J., Rösler, H. J., (1988) “*Spwenelemente in der Umwelt*”, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 278.

Folkesson, L., (1979), “*Interspecies calibration of heavy metal concentrations in nine mosses and lichens: Aplicability to deposition measurements*”, Water Air Soil Pollut., **11**, 253-260.

Markert, B., (1987 b), “*Ein Vergleich von analytischer und biologischer Varianz bei der Elementanalytik von Fe, Cu, Pb und Zn mit Hilfe der AAS*”, in: **Welz, B. (ed.)**, “*4th Colloquium Atom-spektrometrische Spurenanalytik*”, Bodenseewerk Perkin Elmer, Überlingen, 385- 392.

Markert, B., (1988), “*The distribution of some chemical elements in different herds of Vaccinium vilis-idaea (red whortleberry)- a contribution to the representative sampling procedure of terrestrial plants for multi-element analysis*”, Angewandte Botanik, **62**, 343- 353.

Markert, B., (1989 a), “*Distribution of chemical elements in “ Vaccinium myrtillus (blueberry)” - basic problems for representative sampling of plants for multi-element analysis in ecosystems*”. Fresenius Z. Anal. Chem. **333**, 11 – 14.

Markert, B., (1989 c.) “*Multi-element analysis in ecosystems: basic conditions for representative sampling of plant materials*”, Fresenius Z. Anal. Chem. **335**, 562 — 565.

Markert, B., (1992c.), “*Instrumentelle Multielementanalyse von Pflanzenproben*”, VCH, Weinheim.

Markert, B., (1993), “*Plants as Biomonitors*”, VCH, Weiheim, New York.

Markert, B., Herpin, U., Siewers, U., Berlekamp, J., Lieth, H., (1996), “*A comparison of heavy metal deposition in selected Eastern European countries using the moss monitoring method, with special emphasis on the ‘Black Triangle’*”, Sci. Total Env., **193**, 85-100.

Markert, B., Klausmeyer, N., (1990), “*Variations in the elemental compositions of plants and computer aided sampling in ecosystems*”, Toxicological and Environmental Chemistry **25**, 200 – 212.

Mezdrea Cojocăreanu Pața, I., Balan, C. D., Pața, S. M., Macoveanu, M., (2009), “*Passive biomonitoring of atmospheric pollution with heavy metals using native epigeic moss*”, 5th International Conference on Environmental Engineering and Management (ICEEM), September 15 – 19 2009, Tulcea, Danube, Delta, Romania, publicat în (2009), Environmental Engineering and Management Journal, **8**, 1281-1287.

Mezdrea Cojocăreanu Pața, I., Pața, M., (2010) “*Invitație la Șaru Dornei*”, Ed. Ecozone, Iași.

Mezdrea Cojocăreanu Pața, I., Pața, S. M., Macoveanu, M., (2010), “*Biomonitoring of atmospheric pollution of Fe and Zn using native epigeic mosses*”, Environmental Engineering and Management Journal, **91**, 1217-1225.

Miller, J. C., Miller, J. A., (1984), “*Statistics for Analytical Chemistry*”, John Wiley and Sons, Manchester and New York, 202.

Rühling Å., Tyler G., (1969), “*Ecology of heavy metals – a regional and historical study*”, Bot. Notiser, **122**, 248-259.

Rühling A., Tyler G., (1970), “*Sorption and retention of heavy metals in the woodland moss Hylocomium splendens (Hedw.)*” Br. et Sch. Oikos, **21**, 92-97.

Rühling A., Tyler G., (1973), “*Heavy metal deposition in Scandinavia*”, Water Air Soil Pollut., **2**, 445-455.

Rühling, A., (1994), “*Atmospheric Heavy Metal Deposition in Europe-Estimations Based on Moss Analysis*”, Nordic Council of Ministers, (ed.) AKA Print, A/S Aarhus., 9.

Ruhling, A. and Tyler, G., (1971), “*Regional differences in the deposition of heavy metals over Scandinavia*”, J. Appl. Eco., **8**, 497-507.

VALORIFICAREA REZULTATELOR CERCETĂRII

Rezultatele studiului de literatură prezentate în prima parte a tezei de doctorat, intitulate “*Bioidicatori pentru evaluarea gradului de poluare atmosferică din zonele minere ale Bazinului Dornelor*”, precum și rezultatele cercetării prezentate în partea a doua a tezei, au fost valorificate astfel:

- 1 proiect de cercetare științifică, prezentat în septembrie 2008, în fața unei comisii aprobate de Școala Doctorală a Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului.

- 2 rapoarte de cercetare prezentate în iunie 2010, în fața unei comisii aprobate de Școala Doctorală a Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, cu denumirile:

- “Evaluarea gradului de poluare atmosferică prin biomonitorizare activă și pasivă”.

- “Evoluția gradului de poluare atmosferică folosind biomonitorizarea”.

- 2 lucrări publicate în reviste cotate ISI;

- 1 lucrare în curs de publicare în revistă cotate ISI;
- 1 lucrare prezentată la o conferință internațională și publicată în revistă cotate ISI;
- 6 lucrări publicate la conferințe naționale și publicate în volumul de lucrări;
- 1 lucrare publicată într-o revistă avizată CNCSIS, cotate B+
- 1 monografie.

Lucrări publicate în reviste cotate ISI

1. **Mezdrea Cojocăreanu Pața, I.**, Balan, C. D., Pața, S. M., Macoveanu, M., (2009), "Passive biomonitoring of atmospheric pollution with heavy metals using native epigeic moss", 5th International Conference on Environmental Engineering and Management (ICEEM), September 15 – 19 2009, Tulcea, Danube, Delta, Romania, publicat în (2009), *Environmental Engineering and Management Journal*, **8**, 1281-1287.
2. **Mezdrea Cojocăreanu Pața, I.**, Pața, S. M., Macoveanu, M., (2010), "Biomonitoring of atmospheric pollution of Fe and Zn using native epigeic mosses", *Environmental Engineering and Management Journal*, **91**, 1217-1225.
3. Sandu, I. D., **Mezdrea Cojocăreanu Pața, I.**, Macoveanu, M., (2010), "Evaluation of pollution by using low - cost natural sorbent", *Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences*, în curs de publicare..

Lucrări prezentate la conferințe naționale și publicate în volumul de lucrări

1. **Mezdrea Cojocăreanu Pața, I.**, Balan, C. D., Macoveanu, M., (2010), "Passive biomonitoring of atmospheric pollution with heavy metals using epigeic lichens", *The 14th International Symposium on Cellulose Chemistry and Tehnology*, Iași – România, september 8 – 10, 2010.
2. Sandu, I. D., **Mezdrea Cojocăreanu Pața, I.**, Macoveanu, M., (2010), "Evaluation of pollution by using low - cost natural sorbent", *The 14th International Symposium on Cellulose Chemistry and Tehnology*, Iași – România, september 8 – 10, 2010.
3. **Mezdrea Cojocăreanu Pața, I.**, Pața, S. M., Macoveanu, M., (2009), "Use of Native Epigeic Mosses to Study Atmospheric Deposition of Pb and Cd", Zilele Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, Ediția a VI-a, "Noi Frontiere în chimie și inginerie chimică", Iași, 18-20 noiembrie 2009.
4. **Mezdrea Cojocăreanu Pața, I.**, Pața, S. M., Macoveanu, M., (2008), "Biomonitorizarea activă cu mușchi", Zilele Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, Ediția a V-a, "Materiale și procese inovative", Iași, 19-21 noiembrie 2008.
5. C. Simion, **I. Mezdrea (Pața)**, G. Nistor, (2006) "Distribuția unor metale grele în câțiva mușchi și licheni în zonele miniere ale Bazinului Dornelor", Zilele Universității Al. I. Cuza, Iași, Romania.

6. C. Simion, G. Nistor, **I. Mezdrea (Pața)**, (2006) “Studiul sorbției Zn (II) și Ni (II) pe rășină chelatizantă Amberlite – IRA – 402 funcționalizată cu cromazurol –S”, Zilele Universității Al. I. Cuza, Iași, Romania.

Lucrări prezentate la conferințe internaționale și publicate în reviste cotate ISI

1. **Mezdrea Cojocăreanu Pața, I.**, Balan, C. D., Pața, S. M., Macoveanu, M., (2009), “Passive biomonitoring of atmospheric pollution with heavy metals using native epigeic moss”, *5th International Conference on Environmental Engineering and Management (ICEEM)*, September 15 – 19 2009, Tulcea, Danube, Delta, Romania, publicat în (2009), *Environmental Engineering and Management Journal*, **8**, 1281-1287.

Lucrări publicate într-o revistă avizată CNCSIS, cotată B+

1. **Mezdrea Cojocăreanu Pața, I.**, Macoveanu, M., (2010), „Use of Native Epigeic Mosses to Study Atmospheric Deposition of Pb and Cd” *Bulletin of the Polytechnic Institute of Jassy, Section Chemistry and Chemical Engineering*, 2010, **56** (2), 111 - 120.

Monografie

1. **Mezdrea Cojocăreanu Pața, I.**, Pața, M., (2010), “*Invitație la Șaru Dornei*”, Ed. Ecozone, Iași, ISBN 978-973-7645-72-2.