

UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI" IAȘI

RECTORATUL

Către

Vă facem cunoscut că în ziua de 30 septembrie la ora 10⁰⁰ în Sala de Consiliu a Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată:

**" CONTRIBUTII PRIVIND UTILIZAREA DE SORBENTI NATURALI LOW-COST LA
EVALUAREA IMPACTULUI SI RISCULUI DE MEDIU "**

elaborată de domnul ing.chim. **SANDU OVIDIU IULIAN** 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.em.dr.chim. RALUCA MOCANU
Universitatea „Al.I.Cuza” Iași | membru |
| - prof.univ.dr.hab. TUDOR LUPASCU
Universitatea de Stat din Chisinau | membru |
| - conf.univ.dr.chim. DUMITRU BULGARIU
Universitatea „Al.I.Cuza” 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.....	7
SCOPUL TEZEI	9
OBIECTIVELE TEZEI	9
ELEMENTE DE ORIGINALITATE ALE TEZEI DE DOCTORAT	10
PARTEA I – STUDIU DE LITERATURĂ	12
I.1. Bioindicatorii și biomonitorizarea.....	13
I.2. Tipuri de biomonitorizare - biomonitorizarea activă.....	18
I.3. Sorbenți naturali ai metalelor grele în ecosistemele terestre.....	22
I.4. Utilizarea plantelor ca sorbenți naturali ai metalelor grele.....	24
I.5. Grupe de sorbenți naturali utilizați ca biomonitori	26
I.5.1. Licheni.....	26
I.5.2. Spill – Sorb.....	27
I.5.3. Scoarța.....	27
I.5.4. Mușchi.....	28
I.6. Rețeaua de monitorizare	29
I.7. Metode și tehnici analitice.....	30
I.7.1. Transplanturile de mușchi	36
I.7.2. Coeficientul de variație	38
I.7.3. Rata de depunere.....	39
II.1. Surse de metale grele în atmosferă și efectul lor asupra organismului.....	41
CAP III – METODE ȘI TEHNICI ANALITICE	46
III.1. Metode instrumentale de determinare a metalelor. Metode directe.....	46
III.2. Spectrofotometru de absorbție atomică GBC AVANTA PM.....	46
CAP. IV – DESCRIEREA ZONELOR INVESTIGATE	49
IV.1. Descrierea zonei Bazinul Dornelor.....	49
IV.2. Descrierea amplasamentelor. Caracteristici geometrice și geografice.....	51
IV.2.1. Parcul Național Călimani	51

IV.2.2. Tinovul Mare - comuna Poiana Stampei.....	53
IV.2.3. Tolovanu - comuna Iacobenii (825—910 m altitudine).....	54
IV.2.4. Poiana Negri - Comuna Dorna Candrenilor.....	54
CAP. V. METODE ȘI TEHNICI DE CUANTIFICARE A IMPACTULUI ASUPRA MEDIULUI.....	56
V.1. Metoda indicelui de poluare globală. Metoda clasică de evaluare Rojanschi.....	56
PARTEA a II-a – CONTRIBUȚII PERSONALE	61
CAP. I – MONITORIZAREA ACTIVĂ A DEPUNERILOR ATMOSFERICE DE METALE GRELE UTILIZÂND SORBENTUL NATURAL MUȘCHIUL <i>SPHAGNUM</i>....	62
I. 1. Stabilirea locațiilor	62
I.2. Descrierea zonei investigate pentru Mușchiul Sphagnum	64
I.3. Caracterizarea Mușchiului Sphagnum (mușchiul de turbă)	69
I.4. Determinarea naturii grupărilor funcționale din structura mușchiului Sphagnum....	72
I.5. Pregătirea și amplasarea probelor de mușchi.....	74
I.6. Colectarea probelor pentru analiză	76
I.7. Analiza chimică a probelor cu Mușchi Sphagnum	77
I.8. Interpretarea rezultatelor pentru sorbentul Mușchi Sphagnum	77
I.8.1. Raportarea față de proba martor	77
I.8.1.1 . CADMIU	78
I.8.1.2. CUPRU	81
I.8.1.3. FIER.....	84
I.8.1.4. MANGAN	87
I.8.1.5. PLUMB	90
I.9. Concluzii privind utilizarea ca sorbent Mușchi <i>Sphagnum</i>	93
CAP. II – MONITORIZAREA ACTIVĂ A DEPUNERILOR ATMOSFERICE DE METALE GRELE UTILIZÂND SORBENTUL NATURAL TURBA CASOI.....	95
II. 1. Descrierea zonei investigate pentru sorbentul Turba de Casoi	95
II.2. Caracterizarea sorbentului și pregătirea mecanică a probelor de turbă.....	95
II.3. Determinarea caracteristicilor fizico-chimice a turbei utilizate ca sorbent.....	97
II.4. Determinarea naturii grupărilor funcționale din structura turbei	99

II.5. Obținerea și caracterizarea turbei tratate cu baze tari	101
II.6. Pregătirea și amplasarea probelor de sorbent Turbă.....	103
II.7. Colectarea sorbentului Turbă.....	103
II.8. Analiza chimică a probelor cu Turbă.....	104
II.9. Interpretarea rezultatelor pentru sorbentul Turbă.....	104
II.9.1. Raportarea față de proba martor	104
II.9.1.1. CADMIU.....	105
a. Turba neactivată.....	105
b. Turba activată.....	107
II.9.1.2. CUPRU.....	109
a. Turba neactivată.....	109
b. Turba activată.....	111
II.9.1.3. FIER	113
a. Turba neactivată	113
b. Turba activată.....	115
II.9.1.4. MANGAN	117
a. Turba neactivată	117
b. Turba activată.....	119
II. 9.1.5. PLUMB	121
a. Turba neactivată	121
b. Turba activată.....	123
II.10. Concluzii privind utilizarea ca sorbent a Turbei Casoi.....	125
Cap. III. STUDIU APLICAT PENTRU ANALIZA SORBENTILOR	127
III. 1. Introducere.....	127
III.2. Selecționarea probelor de plante pentru analiză	129
III.2.1. Materiale	129
III.2.2. Zona studiată	129
III.2.3. Procedura de biomonitorizare	130
III. 3. Rezultate și discuții.....	132

III.4. Concluzii privind studiul aplicat pentru analiza sorbenților	138
CAP. IV. EVALUAREA IMPACTULUI ASUPRA MEDIULUI	140
IV.1. Evaluarea impactului asupra mediului folosind metoda indicelui de poluare globală (Metoda Rojanschi îmbunătățită).....	140
IV.1.2. Concluzii privind evaluarea impactului asupra mediului	151
CONCLUZII GENERALE	153
VALORIFICAREA REZULTATELOR CERCETĂRII	156
BIBLIOGRAFIE.....	159

INTRODUCERE

“Dacă vei trăi în conformitate cu natura, nu vei fi niciodată sărac, dacă vei trăi în conformitate cu părerile, nu vei niciodată bogat.”

Seneca

Problematica protecției mediului, în contextul dezvoltării durabile, se concentrează pe prevenirea și combaterea fenomenelor de poluare provocate de unele activități umane, prevenirea deteriorării mediului datorită atât cauzelor naturale, cât și acțiunilor antropice directe și indirecte și reconstrucția zonelor deteriorate, soluționarea problemelor globale, cum sunt cele privind încălzirea globală și efectul de seră, distrugerea stratului de ozon, diminuarea producerii și depozitării deșeurilor, precum și pe creșterea progresivă a gradului de valorificare a deșeurilor, protejarea biodiversității, exploatarea rațională a resurselor naturale etc.

Cunoașterea stării mediului reprezintă premiza pentru luarea celor mai bune decizii privind dezvoltarea economico-socială la fiecare dintre nivelurile de decizie: local, regional, național, european.

Poluarea aerului este o problemă deosebit de importantă a secolului XXI, datorită evoluției rapide din ultimul secol, a unor factori determinanți precum industrializarea, urbanizarea, chimizarea, densitatea populației.

Efectele poluării aerului sunt resimțite în mod direct și indirect de către om și celelalte componente ale mediului, poluarea atmosferei fiind, potențial, una dintre cele mai grave probleme de mediu, cu efecte pe termen scurt, mediu și lung.

Pe termen scurt și mediu, poluarea atmosferei are efecte negative, de natură să pună în pericol confortul și sănătatea oamenilor, să dăuneze resurselor biologice și ecosistemelor, să provoace pagube economice.

Pe termen lung, poluarea atmosferei produce efecte la scară regională și globală, cum sunt efectul de seră și schimbările climatice, distrugerea stratului de ozon din stratosferă, ploile acide.

Principalele surse de poluare a aerului în mediul urban sunt: transporturile, sistemele individuale de încălzire și sursele industriale.

Efectele poluării aerului pot fi directe, afectând starea de confort și sănătate a populației ca urmare a expunerii la poluanții atmosferici, dar și indirecte care sunt datorate efectelor

poluării atmosferice asupra mediului, care se reflectă indirect și în starea de sănătate a populației.

Unii poluanți atmosferici nu au acțiune directă asupra sănătății umane, la concentrațiile în care sunt prezenți în atmosferă, dar produc disconfort (ex. poluanții urât mirositori). Poluarea atmosferei poate produce în principal efecte negative asupra sistemului respirator, dar poate conduce și la afecțiuni ale sistemului digestiv, osteo-muscular, sistemului nervos, boli infecțioase și parazitare.

În a doua jumătate a secolului XX, studiile de cercetare 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.

Conceptul de „biomonitorizare” – monitorizare a mediului prin intermediul organismelor vii – se bazează pe principiul conform căruia o substanță toxică poate fi detectată în unele cazuri în interiorul unor organisme vii, relevând astfel prezența substanțelor în cauză în mediul înconjurător și, în același timp, dând o indicație inițială brută cu privire la cantitățile implicate. În general, toate organismele vii reacționează la diferiți factori de stres din mediu, fie ei naturali sau antropici.

Scopul final este asigurarea unei dezvoltări economico-sociale durabile pe acest continent, unde multiplele probleme ale mediului înconjurător, derivate din dezvoltarea oarecum haotică din ultimul secol, au ajuns în ultimele decenii să fie conștientizate, înțelese și, treptat, remediate.

România, ca stat membru al Uniunii Europene, are, pe lângă obligația constituțională a asigurării unui mediu curat și sănătos de viață pentru cetățenii săi, și obligațiile asumate în contextul mai larg al integrării europene, față de toți ceilalți cetățeni ai Uniunii Europene.

SCOPUL TEZEI

Scopul tezei de doctorat constă în selectarea și testarea unor sorbenți naturali low-cost, care pot fi utilizați ca biomonitori activi pentru evaluarea calității mediului înconjurător.

OBIECTIVELE TEZEI

1) Elaborarea metodologiei de utilizare a biomonitorizării active pentru evaluarea calității mediului pe un anumit areal, pe o perioadă determinată de timp, și evaluarea evoluției calității mediului pe un amplasament dat.

2) Testarea și selectarea unor sorbenți naturali low-cost, activați sau nu, ca biomonitori pentru evaluarea calității mediului (factorul de mediu aer).

3) Studii de caz: Evaluarea impactului și riscului de mediu pe baza datelor experimentale rezultate ca urmare a biomonitorizării active a calității aerului, pe un amplasament dat, pentru o perioadă determinată de timp și evaluarea evoluției calității mediului (factorului de mediu aer) pe amplasamentul respectiv.

ELEMENTE DE ORIGINALITATE ALE TEZEI DE DOCTORAT

În această teză de doctorat s-a urmărit realizarea unui studiu de biomonitorizare activă a calității aerului din diferite zone cuprinse în Bazinul Dornelor (Călimani, Tolovanu, Poiana Negrii și Poiana Stampei), în vederea utilizării datelor obținute pentru estimarea impactului asupra mediului. Tehnica biomonitorizării active a fost aleasă pentru acest studiu deoarece este o metodă simplă, ieftină, care elimină efectul poluării datorat solului, permite monitorizarea unui număr mare de poluanți atmosferici (5 metale grele în acest caz: Pb, Cd, Cu, Mn și Fe), pe o perioadă lungă de timp (5 luni) din diferite zone, și care nu este limitată de utilizarea anumitor

biomonitori prezenți în aria de biomonitorizare (biomonitorii pot fi și materiale vegetale care nu cresc sau nu sunt răspândiți în zona de biomonitorizare).

Principalele elemente de originalitate ale acestei teze de doctorat sunt:

1. Pentru prima dată în România, s-a realizat un studiu de biomonitorizare activă în care au fost utilizați ca bioindicatori trei tipuri de sorbenți „low-cost” autohtoni (mușchiul *Sphagnum*, turba de Casoi și turba de Casoi activată cu baze tari). Acești sorbenți sunt disponibili în cantități suficient de mari pe plan local, nu necesită proceduri sofisticate de preparare, ceea ce determină un cost relativ redus al studiului.

2. În acest studiu a fost comparată eficiența celor trei materiale (mușchiul *Sphagnum*, turba de Casoi și turba de Casoi activată cu baze tari) la reținerea metalelor grele menționate, din atmosferă. Acest lucru are un rol deosebit de important mai ales atunci când studiul de biomonitorizare presupune o perioadă mai lungă de timp, deoarece cu cât eficiența biomonitorului la reținerea metalelor grele este mai mare cu atât rezultatele obținute experimental (concentrația metalului din sorbent după perioada de expunere) sunt mai exacte, iar interpretările realizate pe baza lor mai riguroase.

3. Pentru prima dată în acest domeniu, s-a putut realiza estimarea impactului de mediu care a fost efectuată utilizând datele obținute din biomonitorizare, fără a mai fi necesară realizarea unor măsurători cu ajutorul sistemelor tradiționale de măsurare a poluanților gazoși. Acest lucru este cu atât mai important cu cât la utilizarea sistemelor tradiționale de măsurare a poluanților gazoși se obțin date punctuale, iar evaluarea impactului se face pentru un anumit moment, în timp ce, în cazul utilizării biomonitorizării, datele obținute reflectă calitatea mediului (aerului) dintr-o anumită perioadă (perioadă de expunere), iar estimarea impactului de mediu se face pentru perioada respectivă.

4. Pentru prima dată în acest studiu a fost elaborată o scară de bonitate, fapt ce nu a mai fost relevat în alte lucrări științifice din țară și străinătate, care corelează direct valorile factorului de acumulare (calculat experimental din datele de biomonitorizare) cu calitatea aerului din zona studiată, și cu efectele asupra stării de sănătate a populației. Cu ajutorul scărilor de bonitate propuse s-a putut calcula indicele de poluare globală (I_{PG}) și s-a realizat o estimare a impactului asupra mediului (metoda Rojanschi).

PARTEA I – STUDIU DE LITERATURĂ

În prima parte a tezei, cu caracter documentar, se prezintă aspecte privind biomonitorizarea, sorbenții naturali utilizați ca biomonitori, metode și tehnici analitice folosite, precum și descrierea zonelor investigate.

Deasemenea, la nivel teoretic, s-au prezentat metode și tehnici de cuantificare a impactului asupra mediului, respectiv Metoda indicelui de poluare globală (Metoda Rojanschi), precum și definiția Factorului de Îmbogățire (FI), relație esențială în studiul aplicat pentru analiza sorbenților și evaluarea calității mediului, pe un amplasament, într-o perioadă de timp.

PARTEA a II-a – CONTRIBUȚII PERSONALE

CAP. I – MONITORIZAREA ACTIVĂ A DEPUNERILOR ATMOSFERICE DE METALE GRELE UTILIZÂND SORBENTUL NATURAL MUȘCHIUL *SPHAGNUM*

Stabilirea locațiilor

Pentru selecționarea locațiilor s-a avut în vedere punctele în care sunt localizate exploatări minere din Bazinul Dornelor (2 locații), dar și în apropierea unor comunități locale (2 locații). Cele 4 locații: Călimani, Tolovanu, Poiana Negri, Poiana Stampei.

Pregătirea, amplasarea și colectarea probelor de mușchi *Sphagnum*

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.

Disponerea probelor este importantă deoarece trebuie să asigure reținerea eficientă din toate direcțiile dar și acumularea poluanților (metalele grele), prin sedimentare și impact. Aproximativ 4.0 g de sorbent au fost plasați în fiecare săculeț de polietilenă, apoi transportați în teren și amplasați / suspendați în punctele de monitorizare din cele 4 locații (Călimani, Tolovanu, Poiana Negri, Poiana Stampei), pe suportul special din lemn, la înălțimea de 2 m.

Timpul de expunere a fost de cinci luni, începând cu luna mai 2008, până în luna septembrie 2008, inclusiv, apoi s-au colectat câte 2 mostre de sorbent (pentru obținerea de

rezultate analitice reproductibile), la intervale de 30 zile, pentru a se urmări evoluția procesului de asimilare de pe fiecare amplasament.

Analiza chimică a probelor cu Mușchi *Sphagnum*

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

Probele de plante, după uscare la temperatura camerei:

- li 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.

Interpretarea rezultatelor pentru sorbentul Mușchi *Sphagnum*. Raportarea față de proba martor

Rezultatele experimentale obținute pentru setul de probe de Mușchi *Sphagnum* colectat la un interval de 1 lună, timp de 5 luni (mai 2008 - septembrie 2008), câte 2 probe la fiecare colectare, s-au sistematizat pe locații și pe lunile în care s-a colectat sorbentul.

S-a avut în vedere analiza metalelor grele Cadmiu, Cupru, Fier, Mangan și Nichel.

Interpretările următoare se vor face pe fiecare element în parte, fiind însoțite de tabelul cu concentrațiile de metal greu sorbit de mușchiul *Sphagnum* (exprimate în $\mu\text{g/g}$) și de graficele corespunzătoare fiecărei luni din perioada analizată, funcție de locația amplasamentelor vizate.

Pentru o exemplificare mai bună a ratei de acumulare s-a calculat și factorul de concentrare (CF), definit ca raportul dintre concentrația elementului investigat în plantă după expunere și concentrația elementului investigat în plantă înainte de expunere, care este prezentat în tabele diferite, în cele 4 locații, pentru fiecare element, cu observația că sunt menționate

concentrațiile inițiale ale metalelor grele supuse monitorizării din mușchiul *Sphagnum* (proba martor).

CADMIU

Tabelul 1. Concentrația Cd (II) ($\mu\text{g/g}$) în mușchiul *Sphagnum*, în cele 4 locații, pe perioada de 5 luni.

Lună/Locație		Călimani	Tolovanu	Poiana Negri	Poiana Stampei
Initial		0,010	0,010	0,010	0,010
1 lună	Proba A	0.050	0.000	0.010	0.020
	Proba B	0.020	0.070	0.050	0.030
	Media	0,035	0,035	0,030	0,025
2 lună	Proba A	0.010	0.090	0.030	0.020
	Proba B	0.030	0.030	0.030	0.060
	Media	0,020	0,060	0,030	0,040
3 lună	Proba A	0.070	0.030	0.050	0.030
	Proba B	0.030	0.050	0.070	0.030
	Media	0,050	0,040	0,060	0,030
4 lună	Proba A	0.030	0.020	0.060	0.050
	Proba B	0.030	0.020	0.020	0.090
	Media	0,030	0,020	0,040	0,070
5 lună	Proba A	0.030	0.020	0.020	0.010
	Proba B	0.050	0.020	0.000	0.010
	Media	0,040	0,020	0,010	0,010

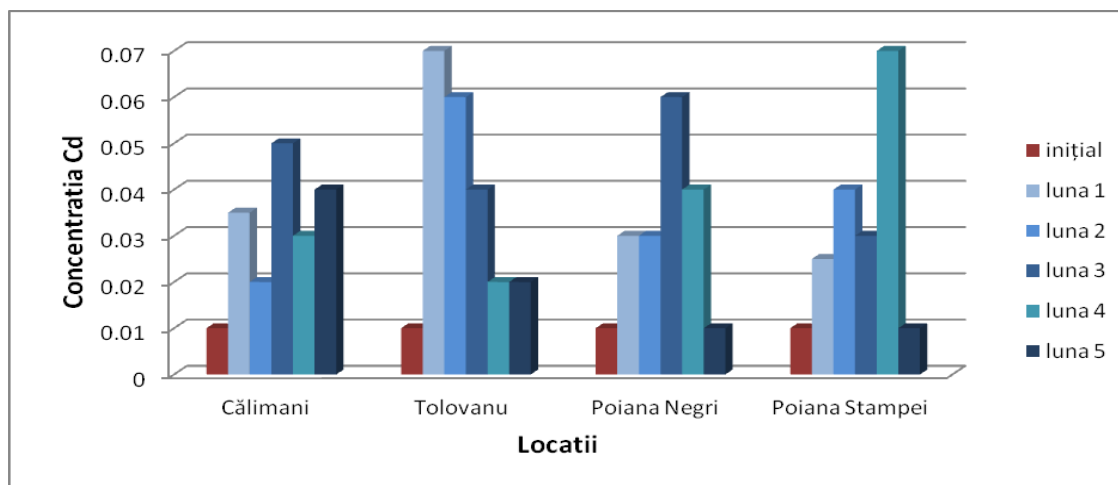


Figura 1. Concentrația Cd (II) ($\mu\text{g/g}$) în mușchiul *Sphagnum*, în cele 4 locații, pe perioada de 5 luni.

Din figura 1 se observă o creștere a concentrației de cadmiu, față de valoarea inițială, în mușchiul *Sphagnum*, în toate cele patru locații. În zona Călimani putem constata o creștere, cu unele excepții în luna a 2-a și a 4-a, iar în zona Tolovanu, se observă o creștere pronunțată în prima lună și apoi o scădere, ajugând la o valoare constantă în ultimile 2 luni. În zona Poiana Negri se observă o creștere în primele 3 luni și o scădere în ultimile 2 luni. În zona Poiana Stampei se observă o creștere în primele 4 luni și o scădere bruscă în ultima lună. Din graficele obținute în baza experimentelor efectuate a rezultat o descreștere continuă a concentrațiilor de Cd pentru amplasamentul II – Tolovanu (comuna Iacobeni), aceasta în condițiile în care dispozitivele cu sacii de sorbent –Mușchi *Sphagnum* au fost așezate în imediata apropiere a minelor care au fost închise pentru ecologizare.

La cele 2 amplasamente, Poiana Negri și Poiana Stampei, locații în care dispozitivele au fost așezate în apropierea unor gospodării din localitățile amintite, valorile de Cd absorbite au fost fluctuante, în toate cele 5 luni de monitorizare, pe când în locația de la Tolovanu, unde dispozitivul a fost izolat, s-au constatat scăderi evidente ale concentrației de Cd. Nu același lucru îl putem afirma și în masivul Călimani, unde concentrația de Cd prezintă variații, indiferent de lună, deși și în acest amplasament dispozitivul a fost izolat de ceea ce numim localitate rurală, fiind instalat în apropierea vechilor întreprinderi miniere, care s-au închis în vederea ecologizării.

Una din concluziile importante, este aceea că, în toate amplasamentele, cu excepția celui din masivul Călimani, în ultima lună din intervalul de expunere întâlnim valori relativ mici,

foarte apropiate de valoarea inițială a probei martor, unde sorbentul mușchi *Sphagnum* nu a reacționat în același fel ca în celelalte luni. O explicație a acestui fapt ar putea fi factorul timp nefavorabil, având în vedere că ultima lună din perioada de biomonitorizare a fost septembrie, când au fost înregistrate precipitații abundente și cu viteze consistente ale vântului.

CUPRU

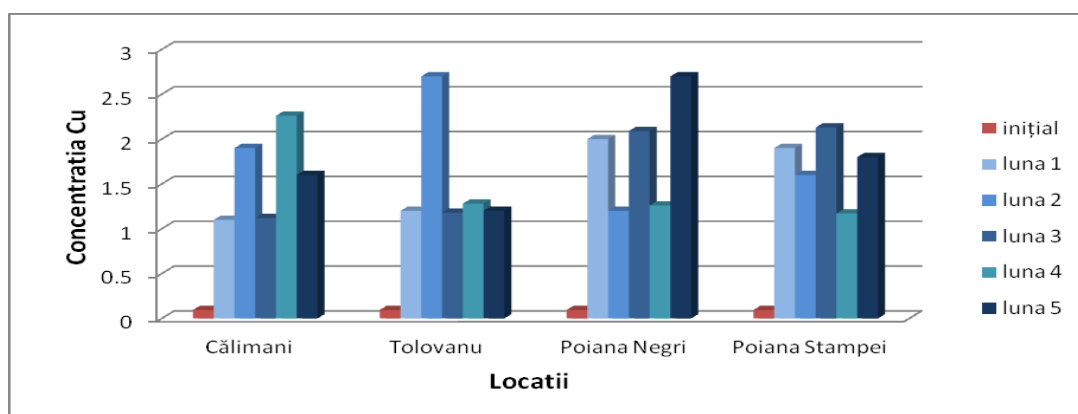


Figura 2. Concentrația Cu (II) (µg/g) în mușchiul *Sphagnum*, în cele 4 locații, pe o perioadă de 5 luni.

Tabelul 2. Concentrația Cu (II) (µg/g) în mușchiul *Sphagnum*, în cele 4 locații, pe perioada de 5 luni.

Lună/Locație		Călimani	Tolovanu	Poiana Negri	Poiana Stampei
Initial		0,095	0,095	0,095	0,095
1 lună	Proba A	1.20	0.80	2.40	1.80
	Proba B	1.00	1.60	1.60	2.00
	Media	1.10	1.20	2.00	1.90
2 lună	Proba A	1.70	2.90	1.30	1.50
	Proba B	2.10	2.50	1.10	1.70
	Media	1.90	2.70	1.20	1.60
3 lună	Proba A	1.18	1.21	2.07	1.98
	Proba B	1.06	1.15	2.11	2.28

	Media	1.12	1.18	2.09	2.13
4 lună	Proba A	2.36	1.32	1.23	1.15
	Proba B	2.16	1.24	1.29	1.19
	Media	2.26	1.28	1.26	1.17
5 lună	Proba A	1.40	1.10	2.60	1.40
	Proba B	1.80	1.30	2.80	2.20
	Media	1.60	1.20	2.70	1.80

Din figura 2. se observă o creștere a concentrației de cupru, față de valoarea inițială, în mușchiul *Sphagnum*, în toate cele patru locații. În zona Călimani se observă o creștere cu unele excepții în luna a 3-a și a 5-a, iar în zona Poiana Negri se observă o creștere în primele luni și o scădere în lunile a 2-a și a 4-a. În zona Poiana Stampei se observă o creștere în primele luni și o scădere în lunile a 2-a și a 4-a.

Una din concluziile desprinse este cea a constanței de retenție în procesul de monitorizare, sesizate în amplasamentul Tolovanu, cu excepția celei de a doua luni, valorile fiind foarte apropiate. Nici în Poiana Stampei concentrațiile de Cu nu sunt foarte diferite, ele ducându-ne la concluzia că procesul de sorbție a existat, dovadă fiind diferența față de proba martor, dar nu cu fluctuații care să ne determine să afirmăm schimbări majore în cadrul biomonitorizării.

Celelalte două amplasamente sunt un pic diferite, zonele Călimani și Poiana Negri având concentrații diferite de la o lună la alta, pe perioada monitorizării, deși și în acest caz s-a putut constata creșteri semnificative față de proba martor.

FIER

Tabelul 3 - Concentrația Fe (II, III) ($\mu\text{g/g}$) în mușchiul *Sphagnum*, în 4 locații, pe perioada de 5 luni.

Lună/Locație		Călimani	Tolovanu	Poiana Negri	Poiana Stampei
Initial		584,00	584,00	584,00	584,00
1 lună	Proba A	940.00	640.00	710.00	790.00
	Proba B	820.00	580.00	810.00	630.00
	Media	880.00	610.00	760.00	710.00

2 lună	Proba A	912.00	910.00	842.00	921.00
	Proba B	816.00	906.00	812.00	887.00
	Media	864.00	908.00	827.00	904.00
3 lună	Proba A	883.00	928.00	618.00	622.00
	Proba B	891.00	824.00	594.00	674.00
	Media	887.00	876.00	606.00	648.00
4 lună	Proba A	695.00	615.00	611.00	689.00
	Proba B	709.00	633.00	619.00	661.00
	Media	702.00	624.00	615.00	675.00
5 lună	Proba A	624.00	707.00	891.00	823.00
	Proba B	632.00	717.00	873.00	815.00
	Media	628.00	712.00	882.00	819.00

Din figura 3 se observă o creștere a concentrației de fer, față de valoarea inițială, în mușchiul *Sphagnum*, în toate cele patru locații. În zonele Călimani și Tolovanu se observă o creștere în primele 3 luni și o scădere în ultimele 2 luni. În zonele Poiana Negri și Poiana Stampei se observă o creștere în primele 2 luni și o scădere în lunile 3 și 4 și din nou o creștere în luna a 5-a.

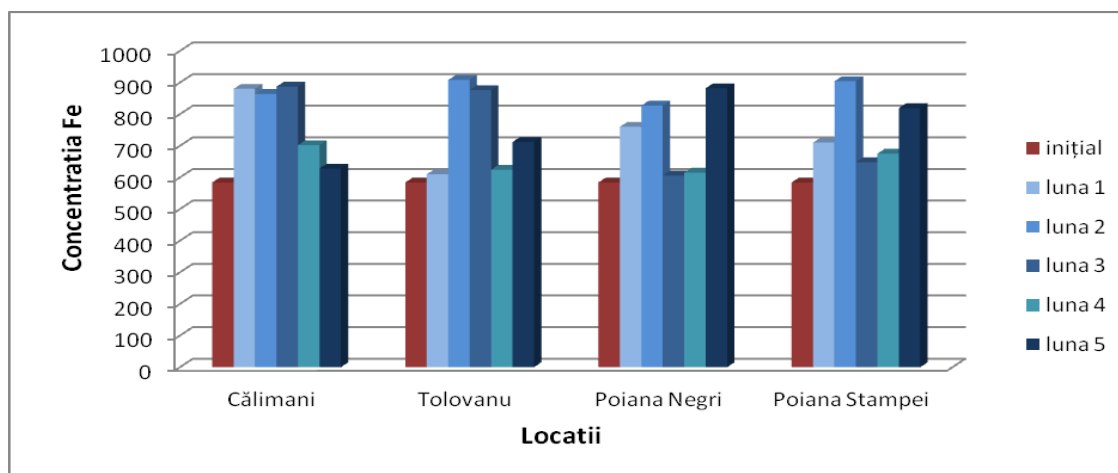


Figura 3. Concentrația Fe (II, III) (μg/g) în mușchiul *Sphagnum*, în 4 locații, pe o perioadă de 5 luni.

Ca și în cazul celorlate două metale analizate până în prezent, amplasamentul Tolovanu este distinct din punct de vedere a concentrației de Fe reținut. Astfel, se poate constata că întâlnim o relativă constanță în sorbția acestui metal, cu excepția a două luni când creșterea concentrației de Fe este semnificativă.

La nivelul întregului proces de biomonitorizare, doar pentru acest metal, se constată o creștere, implicit o „activitate” a sorbentului utilizat- mușchi *Sphagnum*, dar nu cu valori foarte mari față de proba martor, fenomen întâlnit doar mai rar pe perioada de monitorizare de 5 luni și nu pentru toate amplasamentele, excepție ar putea face doar masivul Călimani, când doar pe un interval de 3 luni s-a putut constata o creștere a concentrației de Fe.

Poate ar trebui de amintit și faptul că în această zonă, în această perioadă a anului (mai-iunie) sunt valori ale temperaturii și sub limita înghețului, masivul Călimani fiind acoperit de zăpadă, iar fenomenele naturii, spulberările de zăpadă nu au făcut altceva decât să antreneze cu mai mare putere depunerile atmosferice pe sorbentul utilizat, având în vedere, așa cum menționam anterior, existența unor emisii locale din exploatările miniere trecute și a pulberilor care ajung pe calea aerului.

Considerăm că alți factori în zona investigată – Călimani - nu ar putea constitui relevanță în procesul de monitorizare, aceasta fiind la o distanță mare de traficul rutier.

MANGAN

Tabelul 4. Concentrația Mn (II) ($\mu\text{g/g}$ plantă uscată) în mușchiul *Sphagnum*, în cele 4 locații, pe perioada de 5 luni.

Lună/Locație		Călimani	Tolovanu	Poiana Negri	Poiana Stampei
Initial		19,000	19,000	19,000	19,000
1 lună	Proba A	28.00	14.70	21.80	25.30
	Proba B	18.20	22.10	17.40	22.40
	Media	23.10	18.40	19.60	23.85
2 lună	Proba A	26.60	19.70	20.80	17.90
	Proba B	23.20	21.30	22.40	18.50
	Media	24.90	20.50	21.60	18.20
3 lună	Proba A	20.70	15.30	24.00	24.20
	Proba B	16.90	16.50	23.20	22.60
	Media	18.80	15.90	23.60	23.40
4 lună	Proba A	15.30	17.70	13.90	17.70
	Proba B	14.90	16.90	15.30	18.50
	Media	15.10	17.30	14.60	18.10
5 lună	Proba A	18.10	14.70	22.30	15.40
	Proba B	17.30	14.50	20.50	16.20
	Media	17.70	14.60	21.40	15.80

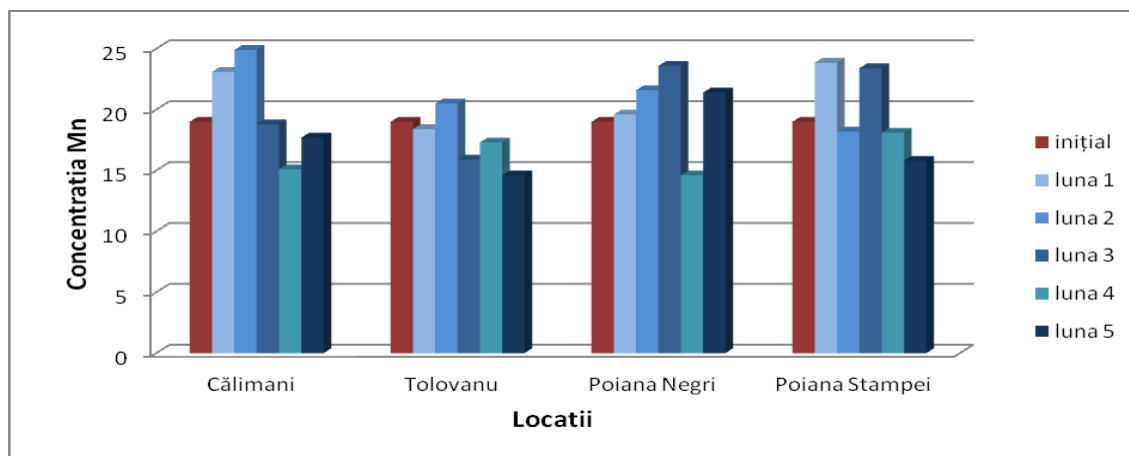


Figura 4. Concentrația Mn (II) ($\mu\text{g/g}$) în mușchiul *Sphagnum*, în cele 4 locații, pe o perioadă de 5 luni.

Din figura 4. se observă o creștere a concentrației de mangan, față de valoarea inițială, în mușchiul *Sphagnum*, în toate cele patru locații. În zonele Călimani și Tolovanu se observă o creștere în primele 2 luni și o scădere în ultimele luni. În zona Poiana Negri se observă o creștere în primele 3 luni și o scădere în luna a 4-a și din nou o creștere în ultima lună. În zona Poiana Stampei se observă o creștere în primele 3 luni și o scădere în ultimele luni.

Cu siguranță, elementul definitoriu pentru extragerea concluziilor referitoare la biomonitorizarea sorbenților naturali în zona Bazinului Dornelor este cel legat de activitatea minieră care are loc aici, sau care și-a desfășurat lucrările în acest areal.

Acest factor de poluare, tratat pe larg în primul Proiect de Cercetare Științifică, îl conexăm, fără a face vreo greșală în acest sens, cu cantitățile și substanțele extrase de-a lungul timpului din minele din Bazinului Dornelor, specific acestuia fiind exploatarea minereului de mangan.

Astfel, se poate constata o creștere a concentrațiilor, dar nu una semnificativă, în toate locațiile, în aproape toate lunile din perioada aleasă, sens în care putem spune că proba martor era deja „locuită” de acest metal, cu o concentrație suficientă, care nu a mai necesitat o sorbție foarte mare, acest din urmă lucru demonstrându-ne doar că mușchiul este un bun sorbent. Cel puțin în amplasamentul Tolovanu, dar și la Poiana Stampei, se poate constata o consecință a celor explicate anterior, respectiv o concentrație de Mn relativ apropiată, chiar spre scădere față de proba martor în ultimele 3 luni, deși aceste locații sunt cunoscute ca fiind bogate în minereu, exploatarea din zonă fiind în mare parte închisă în vederea ecologizării. Creșteri semnificative,

dar numai pe o perioadă de 2 luni sunt constatate în amplasamentul Călimani, sorbentul – mușchi *Sphagnum* dovedindu-și calitățile în procesul de biomonitorizare supus analizei.

PLUMB

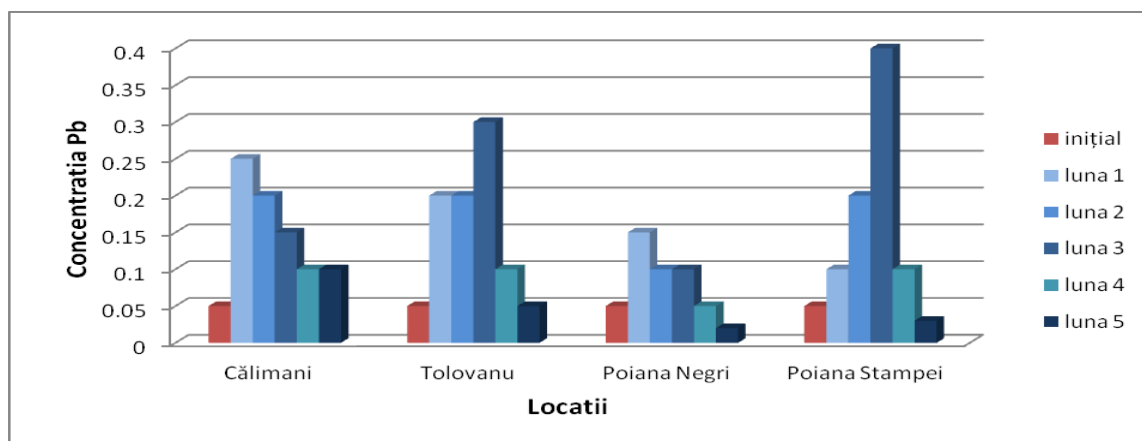


Figura 5. Concentrația Pb (II) (µg/g) în mușchiul *Sphagnum*, în cele 4 locații, pe o perioadă de 5 luni.

Tabelul 5. Concentrația Pb (II) (µg/g) în mușchiul *Sphagnum*, în cele 4 locații, pe perioada de 5 luni.

Lună/Locație		Călimani	Tolovanu	Poiana Negri	Poiana Stampei
Initial		0,050	0,050	0,050	0,050
1 lună	Proba A	0.30	0.10	0.20	0.10
	Proba B	0.20	0.30	0.10	0.10
	Media	0.25	0.20	0.15	0.10
2 lună	Proba A	0.30	0.10	0.10	0.10
	Proba B	0.10	0.30	0.10	0.30
	Media	0.20	0.20	0.10	0.20
3 lună	Proba A	0.20	0.30	0.10	0.40
	Proba B	0.10	0.30	0.10	0.40
	Media	0.15	0.30	0.10	0.40
4 lună	Proba A	0.10	0.20	0.05	0.10

	Proba B	0.10	0.00	0.05	0.10
	Media	0.10	0.10	0.05	0.10
5 lună	Proba A	0.10	0.04	0.02	0.02
	Proba B	0.10	0.06	0.02	0.04
	Media	0.10	0.05	0.02	0.03

Din figura 5 se observă o creștere a concentrației de plumb, față de valoarea inițială, în mușchiul *Sphagnum*, în toate cele patru locații. În zona Călimani se observă o creștere în prima lună și o scădere în următoarele luni. În zona Tolovanu, se observă o creștere în primele 3 luni și apoi o scădere în ultimele 2 luni. În zona Poiana Negri se observă o creștere în prima lună și o scădere în celelalte luni. În zona Poiana Stampei se observă o creștere în primele 3 luni și o scădere bruscă în ultimele 2 luni.

Concentrațiile de Pb obținute din experimentele efectuate sunt relevante din același punct de vedere a calității sorbentului –mușchi *Sphagnum* de a reține metalele grele din atmosferă. Astfel, creșterea semnificativă în masivul Călimani din prima lună, corelată cu scăderea continuă din următoarele luni, până aproape de concentrația probei martor, ar putea avea explicația eliminării, în timp, a concentrației de Pb, datorită vântului puternic din această locație și o sensibilitate scăzută a mușchiului pentru acest amplasament.

Interesant este amplasamentul de la Poiana Negri, unde, conform celor analizate pe teren, în timpul experimentelor, concentrația de Pb ar trebui să fie mai ridicată, fiind cea mai aproape de o zonă cu trafic și chiar deschiderea, în ultima lună din perioada de monitorizare, a unei cariere de piatră, ceea ce a necesitat deplasări a mașinilor de tonaj.

Dealtfel, se observă o scădere a concentrațiilor de Pb în ultimele 3 luni, pentru toate amplasamentele, ceea ce ne permite să afirmăm că acest metal nu este unul caracteristic zonei, sorbentul sesizându-l, dar aplicațiile cu acesta nefiind atât de semnificative, decât cu mici excepții, față de alte metale grele.

Concluzii privind utilizarea ca sorbent Mușchi *Sphagnum*

- Biomonitorizarea cu sorbent – mușchi *Sphagnum* este o metodă simplă, ecologică de evaluare a modificării calității mediului în Bazinul Dornelor și crearea condițiilor naturale pentru

o dezvoltare socio-economică durabilă. Evaluarea calității mediului în Bazinul Dornelor permite studiul sorbenților naturali în zone expuse poluării cu metale grele, în perspectiva reabilitării și conservării ecosistemelor afectate;

- Din interpretarea rezultatelor obținute prin procesul de biomonitorizare, se observă o creștere a concentrației de metale grele investigate în mușchiul de turbă *Sphagnum*, în toate cele 4 locații, pe întreaga perioadă de expunere. Rareori și doar pe perioade scurte, sorbentul utilizat în biomonitorizarea supusă evaluării nu a reacționat;

- În procesul de biomonitorizare, metalele grele provin doar din depunerile atmosferice, mușchiul *Sphagnum* nefiind în contact cu solul, aspect demonstrat ca urmare a sistării activității de exploatare a minereurilor, specifice zonei investigate (Bazinul Dornelor) și intrarea minelor într-un amplu proces de conservare;

- Este lesne de înțeles că sorbentul utilizat poate fi utilizat și în alte zone cu potențial poluant, altul decât cel supus evaluării prezente, rezultatele fiind aprofundate prin intermediul altor lucrări avute în atenție la documentarea actualei teze de doctorat;

- Sorbentul utilizat – mușchiul *Sphagnum* este specia care, pe lângă proprietățile de retenție a metalelor grele poate fi inclus și în categoria celor care pot „participa” la biomonitorizarea activă, ca drept urmare, turba obținută prin procesul de carbonizare a mușchiului *Sphagnum* a fost supusă unor asemenea studii, ale căror rezultate vor fi prezentate în capitolele următoare ale acestei lucrări;

- În multe cazuri, prezentate și la capitolul de interpretare a rezultatelor, s-a constatat că depunerea metalelor grele și acumularea în sorbentul utilizat se datorează și este favorizată de factori naturali climaterici, activități cotidiene, implicații ale populației din localitățile apropiate amplasamentelor în care au fost montate dispozitivele cu sacii de mușchi *Sphagnum*;

- Se observă valori mari ale factorilor de concentrare pentru Cu, Pb, Cd și valori mai mici pentru Mn și Fe, concluzia fiind aceea conform căreia sorbentul utilizat – mușchi *Sphagnum* are o sensibilitate pentru absorbția primelor metale menționate;

- Sorbția metalelor grele investigate, respectiv Pb, Cd, Mn, Cu 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.

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

CAP. II – MONITORIZAREA ACTIVĂ A DEPUNERILOR ATMOSFERICE DE METALE GRELE UTILIZÂND SORBENTUL NATURAL TURBA CASOI

Pregătirea, amplasarea și colectarea probelor de sorbent Turbă

Ca și în cazul mușchiului *Sphagnum*, s-au efectuat aceleași operații, singurele diferențe fiind faptul că probele au fost colectate din Tinovul de la Casoi, câte 2 - 4 eșantioane, iar timpul de expunere în cazul nostru a fost de 2 luni. Probele au fost amplasate în lunile septembrie și octombrie 2010, în aceleași 4 locații: Călimani, Tolovanu-Iacobeni, Poiana Negri, Poiana Stampei.

Pentru acest sorbent, s-au utilizat câte 2 săculeți de nylon ce conțin turba activată și respectiv neactivată, colectați la fiecare 30 de zile (în lunile septembrie - etapa 1 și octombrie – etapa 2).

La terminarea perioadei de expunere, turba s-a pregătit pentru analiză prin aceeași metodă experimentală, spectrofotometria de absorbție atomică.

Interpretarea rezultatelor pentru sorbentul Turbă. Raportarea față de proba martor

Rezultatele experimentale obținute pentru 2 seturi de probe de sorbent **Turbă de Casoi**, colectate la un interval de 1 lună, timp de 2 luni (septembrie 2010-octombrie 2010), câte 2 probe la fiecare colectare, s-au sistematizat pe locații și pe lunile în care s-a colectat sorbentul. Primul set este reprezentat de turba neactivată, al doilea fiind turba activată cu baze, respectiv NaOH.

În cadrul tezei de doctorat s-a avut în vedere analiza aceluiași metale grele Cadmiu, Cupru, Fier, Mangan și Nichel, fiind prezentate, similar capitoului I, cel referitor la biomonitorizarea activă utilizând ca sorbent – mușchiul *Sphagnum*, interpretări pe fiecare element în parte, fiind însoțite de tabelul cu concentrațiile de metal greu absorbit de **Turba de Casoi** (exprimate în $\mu\text{g/g}$) și de graficele corespunzătoare fiecărei luni din perioada analizată, funcție de locația amplasamentelor vizate.

Menționăm că fiecare element a fost supus evaluării pentru fiecare din cele 2 seturi de probe, respectiv turba neactivată și cea activată.

Mai mult, ca și în cazul mușchiului *Sphagnum*, pentru o exemplificare mai bună a ratei de acumulare a sorbentului **Turbă de Casoi**, s-a calculat și factorul de concentrare (CF), definit ca raportul dintre concentrația elementului investigat în plantă după expunere și concentrația elementului investigat în plantă înainte de expunere, care va fi prezentat în tabele diferite, în cele 4 locații, pentru fiecare element, cu observația că sunt menționate concentrațiile inițiale ale metalelor grele supuse monitorizării din turbă (proba martor), distinct pentru cea neactivată și cea activată.

Concluzii privind utilizarea ca sorbent a Turbei Casoi

Din analiza și interpretarea rezultatelor la biomonitorizarea utilizând turba ca sorbent, se observă valori mari ale factorului de concentrare pentru Cd, Fe și Pb, dar și pentru Mn și Cu, ceea ce explică faptul că turba neactivată 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.

În contextul celor afirmate mai sus, în cazul turbei activate se constată valori mari ale factorului de concentrare pentru Cd, Mn și Pb, dar și pentru Fe și Cu, ceea ce explică faptul că și acest sorbent poate fi folosit cu succes în biomonitorizarea activă a depunerilor de metale grele.

În foarte puține cazuri s-a constatat o diminuare a concentrațiilor de metale grele din turba utilizată ca sorbent, indiferent că aceasta a fost activată sau nu. Acest proces ne demonstrează, ca și în cazul mușchiului *Sphagnum*, faptul că biomonitorizarea cu turbă este la fel de eficientă, sorbentul confirmând capacitatea sa de acumulare a metalelor Pb, Cd, Fe, Mn, Pb.

În corelație cu cele afirmate anterior, faptul că biomonitorizarea poate fi realizată cu succes utilizând ambii sorbenți, respectiv mușchi *Sphagnum* și Turba de Casoi, asta nu ne împiedică să concluzionăm că primul dintre aceștia are o putere mai mare de retenție, fapt dovedit prin experimentele prezentate în capitolele de interpretare, confirmând și cele de documentare a proiectului de cercetare.

Pe de altă parte, există și posibilitatea ca metoda activă, la unul din cei doi sorbenți utilizați, să nu fie cu rezultate mai bune, din punct de vedere a concentrațiilor de metale grele

retinute, fapt constatat și în cazul turbei care a reținut mai puțin Fe în cazul activat decât cel neactivat.

Un caz mai puțin întâlnit îl reprezintă valorile scăzute înregistrate în cazul depunerii cuprului față de proba martor. Astfel, turba activată s-a comportat identic cu cea inactivată, în sensul că, deși valorile concentrațiilor de Cu au avut aceleași tendințe, creștere sau/și descreștere, ele au rămas sub concentrația martorului.

În alt caz, turba activată s-a comportat diferit față de cea neactivată, valorile concentrațiilor de Fe fiind descrescătoare, atât față de proba martor, cât și față de luna anterioară, pentru toate amplasamentele. Acest fapt ne conduce la ideea că procesul de sorbție prin intermediul activării sorbentului utilizat nu întotdeauna reprezintă și o mai benefică / utilă soluție. Rezultatele experimentale ne contrazic în cazul Cd și Pb, când concentrațiile acestora au crescut la turba activată, dar ne dau posibilitatea unor analize față de „sensibilitatea” față metalele depuse.

CAP. III. STUDIU APLICAT PENTRU ANALIZA SORBENTILOR

III. 1. Introducere

În biomonitorizarea activă mostrele de sorbenți ce vor fi utilizați ca biomonitori sunt colectate din mediul natural, de obicei mai puțin poluat, sunt preparate adecvat și puse în săculeți de polietilenă. Săculeții vor fi expuși în aer, în puncte reprezentative din zona studiată, pentru o perioadă determinată de timp. La sfârșitul perioadei de expunere, mostrele de biomonitori sunt aduse în laborator unde este determinată concentrația poluanților reținuți. În studiul de față s-a urmat, în mare, aceeași procedură. În prezentul studiu am utilizat trei tipuri de sorbenți cu cost redus (mușchi *Sphagnum*, turbă naturală și turbă tratată alcalin) pentru monitorizarea activă a unor metale grele ((Pb, Cd, Cu, Mn and Fe) din zona Parcului Național Călimani (Bazinul Dornelor). Pentru estimarea calității aerului din zona studiată, mostrele de sorbenți au fost expuse în perioada septembrie-octombrie 2010. Concentrațiile metalelor grele menționate din mostrele de sorbenți, determinată prin intermediul unui cuptor de grafit cu spectrometrie de absorbție atomică electrotermică, au fost utilizate pentru calcularea factorului de îmbogățire (FI) ce reprezintă un indicator al poluării aerului. Pe baza rezultatelor obținute s-a evaluat eficiența

sorbenților cu cost redus utilizați.

III.2. Selecționarea probelor de plante pentru analiză

III.2.1. Materiale

Mostrele de sorbent au fost colectate din Poiana Stampei (România). Înainte de utilizare, corpurile străine (frunze, sol, organisme epigenice) au fost înlăturate, iar materialul rezultat a fost spălat în mod repetat cu apă dublu-distilată pentru îndepărtarea impurităților, uscate la aer (4 ore la 75 grade Celsius) și măcinate la o dimensiune a particulelor de la 0.5 la 1 mm. Turba alcalinizată a fost obținută prin tratarea turbei naturale cu 0,2 mol/L soluție de NaOH, conform procedurii experimentale descrisă de Bulgariu și colaboratorii (45). Toate mostrele de sorbent au fost depozitate în uscătoare câteva zile pentru a ajunge la o umiditate constantă, fiind ulterior utilizate în studiul de biomonitorizare. În jur de 4.0 g de sorbent au fost plasați în fiecare săculeț de polietilenă și expuse în punctele de monitorizare din zona studiată. S-au utilizat cel puțin 2 mostre din fiecare sorbent pentru obținerea de rezultate analitice reproductibile. În timpul proceselor de colectare și preparare sorbenții au fost manipulați cu utilizarea de instrumente de laborator din polietilenă sau PVC (mănuși, săculeți, spatule etc.)

III.2.3. Procedura de biomonitorizare

Mostrele de sorbent au fost plasate în interiorul zonei Parcului Național Călimani (Bazinul Dornelor) la o distanță minimă de 250-300 m față de orice cale rutieră, la cca. 1 km de zone locuite și la 5 km de zone dens populate. Aceste condiții sunt recomandate de literatura de specialitate (46, 10) pentru obținerea unor mostre reprezentative pentru monitorizarea calității aerului.

Toate mostrele au fost suspendate la o înălțime constantă de 2 m de la sol pentru a evita influența vântului (viteza vântului variază funcție de altitudine), iar perioada de expunere a fost de 2 luni (septembrie-octombrie 2010). La sfârșitul fiecărei luni s-au colectat câte două mostre din fiecare sorbent și s-au supus determinării analitice a conținutului de metale grele. Valorile experimentale ale concentrației de metale grele (determinate în duplicat) au fost ulterior utilizate

pentru calculul factorilor de îmbogățire (FI) pe baza formulelor matematice (47):

$$FI = \frac{[M]_{after}}{[M]_{initial}} \quad (1)$$

unde FI reprezintă factorul de îmbogățire (FI), $[M]_{after}$ reprezintă concentrația de metale grele după perioada de expunere ($\mu\text{g/g}$ din adsorbantul uscat), iar $[M]_{initial}$ reprezintă concentrația de metale grele dinainte de expunere din mostrele de control.

III.2.4. Determinarea analitică a conținutului de metale grele

Concentrația de metale grele din fiecare mostră de sorbent, la sfârșitul fiecărei perioade de biomonitorizare (30 zile) s-a determinat prin utilizarea unui cuptor de grafit cu spectrometrie de absorbție atomică electrotermică (Vario 6.0 Atomic Absorption Spectrometer), cu utilizarea unui grafic de calibrare prestabilit. Au fost monitorizate și determinate prin această metodă cinci metale grele (Pb, Cd, Cu, Mn și Fe).

Înainte de a fi expuse, fiecare tip de sorbent a fost analizat, iar concentrațiile de metale grele luate în considerare la momentul inițial (mostrele de control) sunt descrise în tabelul 1.

Tabelul nr. 1 – Valorile concentrațiilor de metale grele înainte de a începe studiul de biomonitorizare pentru fiecare tip de sorbent

Sorbent	Pb	Cd	Cu	Mn	Fe
Mușchi <i>Sphagnum</i>	0.05	0.01	0.09	19.00	584
Turbă naturală	0.92	0.96	14.01	21.14	524
Turbă tratată alcalin	0.76	0.79	18.01	19.08	678

III. 3. Rezultate și discuții

S-au obținut rezultatele experimentale pentru două seturi de mostre de sorbenți colectați după două perioade de expunere diferite, din zona Parcului Național Călimani. Figurile 1-3 ilustrează raportul între concentrațiile fiecărui metal greu studiat după fiecare perioadă de expunere și cele din mostrele de control, anterior expunerii. Acest raport este cunoscut și sub

numele de factor de îmbogățire (FI) și relevă acumularea unui metal greu, din intervalul temporal de expunere (49). Prin utilizarea valorilor factorului de îmbogățire se pot interpreta schimbările în ceea ce privește conținutul de metale grele, fără luarea în considerare a unui model liniar sau non-liniar privind acumularea de metale grele și/sau eliberarea acestora, din perioada de expunere (50).

Funcție de valoarea FI, acumularea/pierdere a unui anumit poluant poate fi estimată utilizându-se următoarele 5 categorii (47, 49): FI = 0-0.25 – pierdere severă; (b) FI = 0.25-0.75 – pierdere; (c) FI = 0.75-1.25 – tendință normală; (d) FI = 1.25-1.75 – acumulare și (e) FI > 1.75 – acumulare severă.

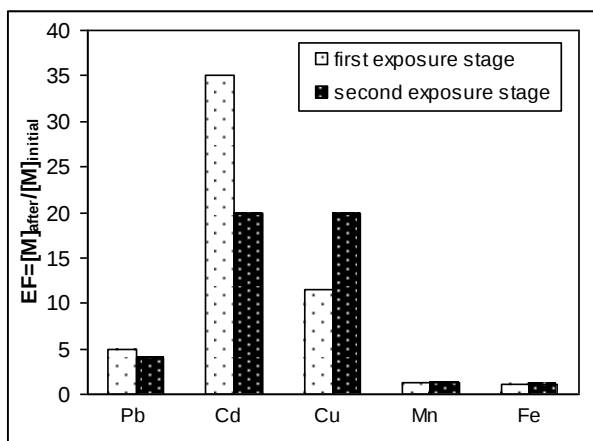


Figura 1. Valorile FI pentru metalele grele studiate în cazul utilizării Mușchiului *Sphagnum* ca sorbent pentru biomonitorizare

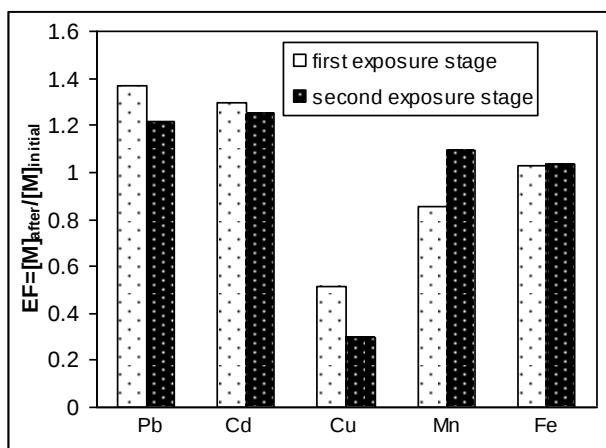


Figura 2. Valorile FI pentru metalele grele studiate în cazul utilizării Turbei naturale ca sorbent pentru biomonitorizare

Se poate observa din figura 1 că Mușchiul *Sphagnum* prezintă o tendință de acumulare severă pentru Pb, Cd și Cu, o tendință de acumulare pentru Fe și un comportament normal pentru Mn, în ambele perioade de expunere. Este de notat, totuși, că valorile FI sunt mai ridicate după prima perioadă de expunere decât după cea de-a doua, cu excepția Mn. Scăderea conținutului de metal greu odată cu creșterea timpului de expunere a mostrelor de sorbent poate fi determinată de condițiile atmosferice locale (întrucât în perioada analizată mostrele puteau fi spălate de precipitații sau chiar acoperite cu zăpadă).

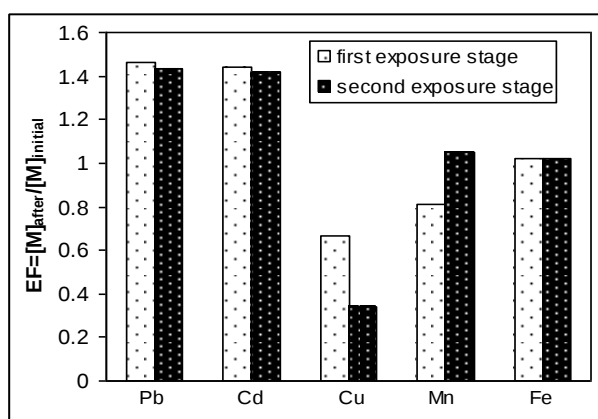


Figura 3. Valorile FI pentru metalele grele studiate în cazul utilizării Turbei tratate alcalin ca sorbent pentru biomonitorizare.

La prima vedere, se pare că Mușchii *Sphagnum* sunt un biomonitor mai eficient pentru metale grele decât turba naturală și cea alcalinizată, datorită tendinței severe de acumulare manifestată în cazul metalelor cu potențial toxic ridicat (Pb, Cd, și Cu).

Totuși, la o analiză mai atentă, se poate observa că cantitatea de metal greu reținută per unitate de masă a sorbentului uscat (calculată ca diferență între conținutul de metal greu de după expunere și dinainte) crește în următoarea ordine: Turbă alcalinizată, Turbă naturală, Mușchi *Sphagnum*, în cazul Pb și Cd pentru ambele perioade de expunere (fig.4), în timp ce în cazul Mn și Fe (fig. 5) s-a obținut o variație opusă. Deci în cazul Mn și Fe, cea mai mare cantitate de metal reținut per unitate de masă a sorbentului s-a înregistrat în cazul Mușchilor *Sphagnum*, urmat de Turba naturală și de Turba alcalinizată, în ambele perioade de expunere. Un comportament relative diferit s-a obținut în cazul Cu, în care cantitatea de metal greu reținută per unitate de masă a sorbentului după primul și cel de-al doilea ciclu de expunere este mai redus decât cea inițială în cazul Turbei naturale și al Turbei alcalinizată și ușor mai ridicată în cazul Mușchilor

Sphagnum.

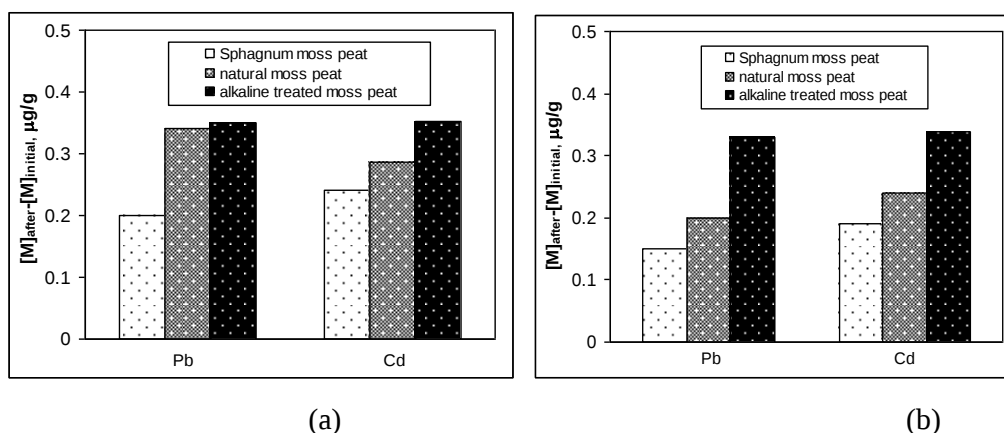


Figura 4. Cantitatea de Pb și Cd reținută pe unitatea de greutate de sorbent: (a) după prima perioadă de expunere (b) după a doua perioadă de expunere

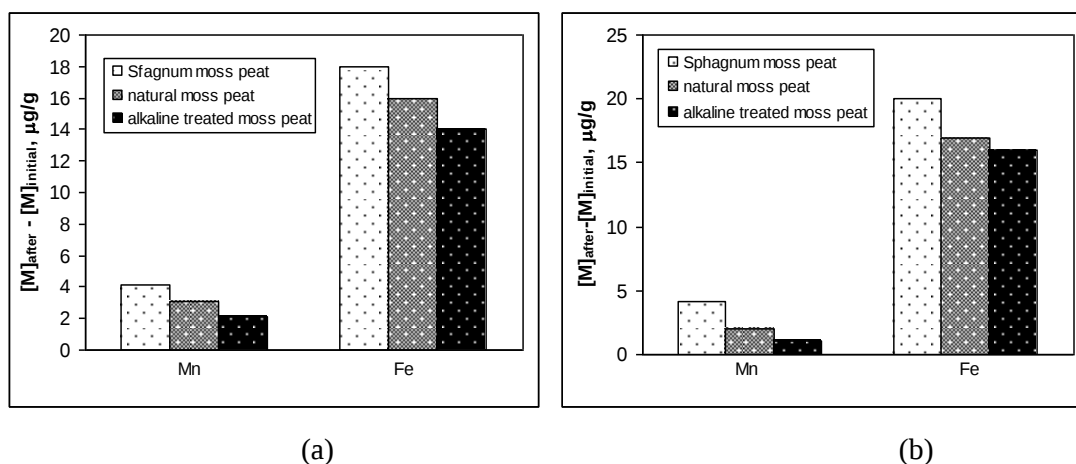


Figura 5. Cantitatea de Mn și Fe reținută pe unitatea de greutate de sorbent: (a) după prima perioadă de expunere (b) după a doua perioadă de expunere

Această acumulare diferită a metalelor grele în cele trei tipuri de sorbenți poate fi explicată dacă luăm în considerare caracteristicile fizico-chimice ale acestora. Se poate nota faptul că în procesul de reținere a metalelor grele (Pb, Cd, Cu, Mn, Fe), în cazul sorbenților studiați se manifestă următorii pași:

- particule solide și/sau aerosoli, care conțin metale grele, ajung din atmosferă în contact cu sorbenții – acestea sunt reținute pe suprafața sorbenților prin interacțiuni fizice;
- în contact cu moleculele de apă (din atmosferă sau precipitații), particulele solide ce conțin săruri ușor solubile ale metalelor grele (ca în cazul Pb și Cd) sunt dizolvate local, iar

ionii metalici formați sunt reținuți pe suprafața sorbenților prin interacțiuni chimice (probabil schimb de ioni). Astfel, metalele grele sunt reținute cu o eficiență superioară pe sorbenții care au un număr mare de grupe funcționale, cum este cazul turbei naturale și ai celei alcalinizate;

- particulele solide de metale grele ce nu sunt dizolvate sub acțiunea moleculelor de apă (Mn și Fe), vor rămâne fixate pe suprafața sorbentului prin interacțiuni fizice. Aceste particule slab solubile vor fi reținute mai eficient de sorbenții cu o structură puternic poroasă (mușchii *Sphagnum*).

III.4. Concluzii privind studiul aplicat pentru analiza sorbenților

În acest studiu s-au utilizat trei tipuri de sorbenți naturali cu cost redus pentru biomonitorizarea activă a calității aerului din zona Parcului Național Călimani. Studiul de biomonitorizare s-a realizat pe o perioadă de 2 luni (septembrie-octombrie 2010), iar mostrele au fost analizate după fiecare perioadă de expunere de 30 zile. Conținutul a cinci metale grele (Pb, Cd, Cu, Mn și Fe) din mostrele de sorbenți expuși și neexpuși a fost analizat cu un cuptor de grafit cu spectrometrie de absorbție atomică electrotermică, iar rezultatele obținute au fost utilizate pentru calcularea valorilor factorului de îmbogățire (FI).

În baza valorilor factorului de îmbogățire se poate observa că Mușchii *Sphagnum* prezintă o tendință de acumulare severă a Pb, Cd și Cu, o tendință de acumulare a Fe și un comportament normal față de Mn. În cazul turbei naturale și a turbei alcalinizate s-a obținut o tendință de acumulare pentru Pb și Cd, un comportament normal s-a observat față de Mn și Fe, în timp ce pentru Cu tendința este de pierdere. S-a observat, de asemenea, unele diferențe în ceea ce privește conținutul de metale grele între prima și cea de-a doua perioadă de expunere.

Cu toate acestea, dacă se ia în considerare cantitatea de metale grele reținută pe unitate de masă a sorbentului, după fiecare perioadă de expunere, se poate observa că în cazul Pb și Cd aceasta urmează ordinea: turbă alcalinizată > turbă naturală > mușchi *Sphagnum*, în timp ce în cazul Mn și Fe se observă o variație opusă. În cazul Cu s-a obținut un comportament relativ diferit.

Această acumulare variabilă a metalelor studiate în cele trei tipuri de sorbenți poate fi explicată dacă sunt luate în considerare caracteristicile fizico-chimice ale materialelor de sorbent utilizate pentru biomonitorizare. Astfel, sorbenții ce au un număr mai mare de grupe funcționale disponibile (turba naturală și cea alcalinizată) vor reține în mod predominant particulele de

metale grele ce se dizolvă ușor (sub acțiunea moleculelor de apă din atmosferă și precipitațiilor) prin interacțiuni chimice (schimb de ioni), în timp de sorbenții cu o structură foarte poroasă (cum sunt mușchii *Sphagnum*) vor reține mai degrabă particulele de metale grele cu o solubilitate redusă, iar procesul de reținere implică interacțiuni fizice.

Pe baza acestor observații se poate concluziona că toți sorbenții utilizați în studiu pot fi utilizați cu succes în biomonitorizarea calității aerului, eficiența lor depinzând de natura metalului greu și de condițiile meteorologice locale.(84)

CAP. IV. EVALUAREA IMPACTULUI ASUPRA MEDIULUI

IV.1. Evaluarea impactului asupra mediului folosind metoda indicelui de poluare globală (Metoda Rojanschi îmbunătățită)

Metoda indicelui de poluare globală permite aprecierea calității mediului și exprimarea cantitativă a acesteia cu ajutorul unui indicator – indice de poluare – obținut din raportul dintre valoarea ideală și valoarea la un moment dat a unor indicatori de calitate, considerați specifici pentru factorul de mediu analizat (86).

La utilizarea acestei metode se impune parcurgerea mai multor etape:

- selectarea indicatorilor de calitate specifici factorului de mediu analizat (aerul, în acest caz);
- stabilirea unei scări de bonitate, care să ierarhizeze calitatea factorului de mediu supus analizei;
- acordarea de note de bonitate, care să exprime apropierea, sau dinpotrivă îndepărtarea stării reale de starea ideală;
- calculul indicelui de poluare global, definit de relația:

$$I_{PG} = \frac{S_{ideal}}{S_{real}} = \frac{\pi \cdot R_{ideal}^2}{\pi \cdot R_{real}^2} = \frac{b_{max}^2}{\bar{b}^2} \quad (1)$$

unde: I_{PG} – indicele global de poluare; S_{ideal} – suprafața (aria) ideală; S_{real} – suprafața (aria) reală; R_{ideal} – raza ideală; R_{real} – raza reală; b_{max} – valoarea maximă a notelor de bonitate (10); $\bar{b}$ – media aritmetică a notelor de bonitate obținute pentru componentele de mediu analizate.

- interpretarea valorii obținute pentru indicele I_{PG} , conform clasificării propuse în Tabelul 1.

Tabelul 1. Clasificarea impactului de mediu (35).

I_{PG}	Clasa	$\bar{b}$	Observații
$I_{PG}=1$	A	10	Mediu neafectat de activitatea umană
$1 < I_{PG} < 2$	B	9.999-7.072	Mediu afectat de activitatea umană în limite admisibile
$2 < I_{PG} < 3$	C	7.071 – 5.744	Mediu afectat de activitatea umană, care produce stări de disconfort formelor de viață.
$3 < I_{PG} < 4$	D	5.773-5.001	Mediu afectat de activitatea umană, care produce tulburări formelor de viață
$4 < I_{PG} < 6$	E	5.000-4.083	Mediu grav afectat de activitatea umană, care este pericol pentru formele de viață
$I_{PG} > 6$	F	< 4.082	Mediu degradat inpropriu formelor de viață.

Pentru acordarea notelor de bonitate în cazul evaluării impactului pentru componenta de mediu aer, punctul de plecare în majoritatea cazurilor îl reprezintă legea calității aerului, publicată în Monitorul Oficial Nr. 452 / 28. VI. 2011. Deoarece indicatorii de calitate ai aerului sunt numerosi și variați, iar concentrația maxim admisă ai acestora, conform legii menționate mai sus, variază în limite foarte largi, pentru acordarea notelor de bonitate a fost propusă o scară de bonitate, prezentată în tabelul 2.

Tabelul 2. Scară de bonitate pentru aer în funcție de valoarea concentrației maxim admise.

CMA	Nota bonitate	Efecte asupra populației
Sub 50 % CMA	10	Stare naturală de echilibru
Sub 60 % CMA	9	Fără efecte
Sub 70 % CMA	8	Fără efecte decelabile cazuistic
70 % CMA	7	Afectarea stării de sănătate a populației (praf de alertă-monitorizare continuă)
Peste 90 % CMA	6	Afectarea grava a stării de sănătate a populației
Valoare egal cu CMA	5	Frecvența crescută a simptomelor de îmbolnăvire (prag de intervenție)
Peste 110 % CMA	4	Efecte grave la durate medii de expunere
Peste 120 % CMA	3	Efecte grave la durate scurte de expunere
Peste 125 % CMA	2	Efecte letale la durate medii de expunere
Valori mai mari decât 125 % CMA	1	Efecte letale la durate scurte de expunere

CMA (concentrația maxim admisă): Pb = 0.25 – 0.35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$; Cd = 2 – 3 ng/m^3 (conform legii calității aerului publicată în Monitorul Oficial Nr. 452 / 28. VI. 2011).

Concentrația considerată toxică pentru organismul uman: Pb < 1 ppb/ m^3 ; Cd < 1ng/ m^3 .

Pentru utilizarea acestei scări de bonitate este necesară determinarea concentrației a doi sau mai mulți indicatori, iar în funcție de valoarea obținută se acordă notele de bonitate corespunzătoare. De cele mai multe ori în astfel de cazuri se utilizează sisteme tradiționale de măsurare instrumentală a diferiților poluanți din aer, iar valorile obținute sunt utilizate apoi la evaluarea impactului asupra mediului.

Ținând cont de aceste impedimente, mult mai utile în studiul calității aerului sunt metodele indirecte de monitorizare, cum este biomonitorizarea activă. Această metodă presupune utilizarea unor anumite materiale care se comportă ca sorbenți, și care pot reține poluanți (mai ales metale grele) din atmosferă. În comparație cu metodele tradiționale de măsurare a poluanților din atmosferă, biomonitorizarea activă este mult mai ieftină și ușor de aplicat, are o eficiență sporită, permite studiu unor zone extinse atât ca spațiu cât și ca timp, elimină efectele

datorate poluării solului, iar studiile se pot realiza și în zone în care sorbentul este limitat cantitativ sau chiar lipsește.

În linii generale, biomonitorizarea activă presupune determinarea concentrației poluantului în materialul utilizat ca sorbent, înainte și după o anumită perioadă de expunere. Aceste determinări se realizează utilizând metode analice adecvate, iar cu ajutorul rezultatelor analitice se poate calcula factorul de îmbogățire (FI), definit conform relației:

$$FI = \frac{[poluant]_{final}}{[poluant]_{initial}} \quad (2)$$

unde: FI – Factorul de îmbogățire (FI)

$[poluant]_{final}$ – concentrația unui anumit poluant după perioada de expunere a sorbentului;

$[poluant]_{initial}$ – concentrația unui anumit poluant înainte de expunerea sorbentului.

În funcție de valorile factorului FI, acumularea sau pierderea unui anumit poluant poate fi estimată cu ajutorul următoarelor 5 categorii: (i) FI = 0.0- 0.25 – pierdere severă; (ii) FI = 0.25-0.75 – pierdere; (iii) FI = 0.75-1.25 – tendință normală; (iv) FI = 1.25-1.75 – acumulare și (v) FI > 1.75 – acumulare severă (49).

Aceste cinci categorii au stat la baza scării de bonitate elaborată de noi pentru evaluarea impactului asupra mediului, scară care este prezentată în tabelul 3.

Tabelul 3. Scară de bonitate pentru aer în funcție de valoarea factorului de îmbogățire (FI) calculat după o perioadă de expunere de 30 zile (1 lună).

Valoare FI	Nota bonitate	Efecte asupra populației
0 – 0.75	10	Stare naturală de echilibru
0.75 – 1.0	9	Fără efecte
1.0 – 1.25	8	Fără efecte decelabile cazuistic
1.25 – 1.5	7	Afectarea stării de sănătate a populației
1.5 – 1.75	6	Afectarea gravă a stării de sănătate a populației
1.75 – 3.0	5	Frecvența crescută a simptomelor de îmbolnăvire
3.0 – 10.0	4	Efecte grave la durate medii de expunere
10.0 – 15.0	3	Efecte grave la durate scurte de expunere

15.0 – 20.0	2	Efecte letale la durate medii de expunere
> 20.0	1	Efecte letale la durate scurte de expunere

În acest studiu, au fost biomonitorizate 5 metale grele (Pb, Cd, Cu, Mn și Fe), din patru locații diferite din Bazinul Dornelor (Căliman, Tolovanu, Poiana Negrii și Poiana Stampei), în perioada mai – septembrie 2008. Pentru biomonitorizare s-a utilizat mușchi de turbă *Sphagnum*, care are o capacitate mare de schimb ionic a tuturor metalelor studiate, o suprafață specifică mare în contact cu atmosfera și o eficiență sporită de reținere a apei.

S-au calculate valorile factorului FI obținute pentru fiecare dintre metalele grele studiate, ele fiind specificate în tabelele 4-7, odată cu notele de bonitate și I_{PG} , pentru fiecare amplasament în parte.

Plecând de la valorile factorului de îmbogățire - FI au fost acordate note de bonitate pentru fiecare locație monitorizată, pentru fiecare metal (poluant) în parte, la sfârșitul fiecărei perioade de expunere (1 lună), iar pe baza acestor valori a fost calculat indicele global de poluare (I_{PG}).

1. Zona Călimani:

Tabelul 4. Notele de bonitate și valorile indicilor globali de poluare obținute pentru zona Călimani.

Metal	Mai-2009		Iunie-2009		Iulie-2009		August-2009		Septembrie-2009	
	FI	NB	FI	NB	FI	NB	FI	NB	FI	NB
Pb	5.0	4	4.0	4	3.0	5	2.0	5	2.0	5
Cd	2.0	5	2.0	5	3.0	5	3.0	4	4.0	4
Cu	1.15	8	2.0	5	1.17	8	2.37	5	1.68	6
Mn	1.21	8	1.31	7	0.98	9	0.79	9	0.93	9
Fe	1.50	7	1.48	7	1.52	6	1.20	8	1.07	8
	$\overline{NB} = \bar{b} = 6.4$		$\overline{NB} = \bar{b} = 5.6$		$\overline{NB} = \bar{b} = 6.6$		$\overline{NB} = \bar{b} = 6.2$		$\overline{NB} = \bar{b} = 6.4$	
I_{PG}	2.44		3.18		2.29		2.60		2.44	

FI – valorile calculate ale factorului de îmbogățire; NB – nota de bonitate acordată; $\overline{NB} = \bar{b}$ - media aritmetică a notelor de bonitate obținute pentru fiecare metal în parte; I_{PG} – indicele global de poluare calculate cu ajutorul relației (1).

Valoarea medie a indicelui de poluare globală (calculat ca media celor 5 valori din tabelul de mai sus) este de 2.59, ceea ce indică un mediu supus efectelor activității umane care provoacă stare de disconfort formelor de viață ($2 < I_{PG} < 3$ – vezi tabelul 1).

2. Zona Tolovanu:

Tabelul 5. Notele de bonitate și valorile indicilor globali de poluare obținute pentru zona Tolovanu.

Metal	Mai-2009		Iunie-2009		Iulie-2009		August-2009		Septembrie-2009	
	FI	NB	FI	NB	FI	NB	FI	NB	FI	NB
Pb	4.0	4	4.0	4	5.0	4	2.0	5	1.0	8
Cd	3.5	4	6.0	4	4.0	4	2.0	5	2.0	5
Cu	1.24	8	2.39	5	1.24	8	1.34	7	1.26	8
Mn	0.97	9	1.08	8	0.83	9	0.91	9	0.76	9
Fe	1.04	8	1.55	6	1.50	7	1.07	8	1.22	8
	$\overline{NB} = \bar{b} = \mathbf{6.6}$		$\overline{NB} = \bar{b} = \mathbf{5.4}$		$\overline{NB} = \bar{b} = \mathbf{6.4}$		$\overline{NB} = \bar{b} = \mathbf{6.8}$		$\overline{NB} = \bar{b} = \mathbf{7.6}$	
I_{PG}	2.29		3.42		2.44		2.16		1.73	

Valoarea medie a indicelui de poluare globală (calculat ca media celor 5 valori din tabelul de mai sus) este de 2.41, ceea ce indică un mediu supus efectelor activității umane care provoacă stare de disconfort formelor de viață ($2 < I_{PG} < 3$ – vezi tabelul 1).

3. Zona Poiana Negri:

Tabelul 6. Notele de bonitate și valorile indicilor globali de poluare obținute pentru zona Poiana Negri.

Metal	Mai-2009		Iunie-2009		Iulie-2009		August-2009		Septembrie-2009	
	FI	NB	FI	NB	FI	NB	FI	NB	FI	NB
Pb	3.0	5	2.0	5	2.0	5	1.0	9	0.4	10
Cd	3.0	5	3.0	5	6.0	4	4.0	4	1.0	9
Cu	2.1	5	2.21	5	2.20	5	1.33	7	2.84	5
Mn	1.03	8	1.13	8	1.24	8	0.75	10	1.13	8
Fe	1.30	7	1.41	7	1.03	8	1.05	8	1.51	7
	$\overline{NB} = \bar{b} = 6.0$		$\overline{NB} = \bar{b} = 6.0$		$\overline{NB} = \bar{b} = 6.0$		$\overline{NB} = \bar{b} = 7.6$		$\overline{NB} = \bar{b} = 7.8$	
I_{PG}	2.77		2.77		2.77		1.73		1.64	

Valoarea medie a indicelui de poluare globală (calculat ca media celor 5 valori din tabelul de mai sus) este de 2.34, ceea ce indică un mediu supus efectelor activității umane care provoacă stare de disconfort formelor de viață ($2 < I_{PG} < 3$ – vezi tabelul 1).

4. Zona Poiana Stampei:

Tabelul 7. Notele de bonitate și valorile indicilor globali de poluare obținute pentru zona Poiana Stampei.

Metal	Mai-2009		Iunie-2009		Iulie-2009		August-2009		Septembrie-2009	
	FI	NB	FI	NB	FI	NB	FI	NB	FI	NB
Pb	2.0	5	4.0	4	8.0	4	2.0	5	0.6	10
Cd	2.0	5	3.0	5	3.0	4	7.0	4	1.0	9
Cu	2.0	5	1.68	6	2.24	5	1.23	8	1.89	5
Mn	1.25	8	0.95	9	1.23	8	0.95	9	0.83	9
Fe	1.21	8	1.54	7	1.11	8	1.15	8	1.40	7
	$\overline{NB} = \bar{b} = 6.2$		$\overline{NB} = \bar{b} = 6.2$		$\overline{NB} = \bar{b} = 5.8$		$\overline{NB} = \bar{b} = 6.8$		$\overline{NB} = \bar{b} = 8.0$	
I_{PG}	2.60		2.60		2.97		2.16		1.56	

Valoarea medie a indicelui de poluare globală (calculat ca media celor 5 valori din tabelul de mai sus) este de 2.38, ceea ce indică un mediu supus efectelor activității umane care provoacă stare de disconfort formelor de viață ($2 < I_{PG} < 3$ – vezi tabelul 1).(85)

IV.1.2. Concluzii privind evaluarea impactului asupra mediului

Din analiza datelor experimentale, s-a observat faptul că, pe **amplasamentul Călimani**, Mn a obținut cele mai mari Note de bonitate, în toate lunile, cu excepția unei singure luni, putând concluziona c sorbentul utilizat, mușchi *Sphagnum*, nu a acumulat o cantitate foarte mare de metal greu, așa cum ne demonstrează și valorile Factorului de Îmbogățire, care, conform scării de bonitate pentru aer, nu produce efecte asupra stării de sănătate a populației.

La polul opus, pentru aceeași locație, se găsește Pb și Cd, care au Note de bonitate mici, ceea ce ne demonstrează că sorbentul utilizat a avut o capacitate de reținere mai mare pentru aceste două metale, iar Factorul de Îmbogățire, care are valori destul de ridicate, ne indică o frecvență crescută a simptomelor de îmbolnăvire și/sau efecte grave la durate medii de expunere, d.p.d.v. a sănătății populației.

Cu și Fe se mențin la un Factor de îmbogățire apropiat de tendința normală, care pot afecta starea de sănătate, dar fără efecte grave la diferite durate de expunere.

Concluziile pentru **amplasamentul de la Tolovanu- comuna Iacobenii**, ne indică faptul că valorile pentru metalele grele Pb și Cd sunt mari, ceea ce relevă că sorbentul utilizat, a acumulat sever cantități din aceste metale, iar în funcție de scara de bonitate pentru aer, se poate reține faptul că există efecte grave la durate medii de expunere d.p.d.v. a stării de sănătate a populației.

Aceste efecte sunt „echilibrate” de valorile Factorului de Îmbogățire ale Mn, care ne face să concluzionăm că sorbentul nu a reținut o cantitate foarte mare din acest metal greu, efectele asupra stării de sănătate nefiind sesizabile.

Pe **amplasamentul de la Poiana Negri**, cele mai mici Note de bonitate sunt în dreptul Cd și Cu, chiar și Pb în primele luni de expunere, aceste metale grele având un Factor de Îmbogățire destul de ridicat, ceea ce ne indică „sensibilitatea” sorbentului față de acestea, implicit cu efecte asupra stării de sănătate a populației.

Fe și Mn au valori ale Factorului de Îmbogățire în limite normale, deci o acumulare medie a cantităților de metal greu în sorbent.

De remarcat este și faptul că ultimele două luni de biomonitorizare, august și septembrie 2009, metalele grele amintite au valori ale Factorului de Îmbogățire fluctuante, inconstante, ceea ce ne dă posibilitatea interpretării conform căreia, factorii meteorologici au avut un rol deosebit în reținerea de metale grele de către mușchiul *Sphagnum*.

Pe ultimul **amplasament, Poiana Stampei**, valorile Factorului de Îmbogățire pentru Cd și Pb sunt mari, ca și în cazul amplasamentului Tolovanu, ajungând în unele luni aproape de maximul scării de bonitate pentru aer, aproape de efecte grave la durate scurte de expunere (iulie 2009 la Pb, respectiv august 2009 la Cd), valorile Factorului de Îmbogățire „redresându-se” abia în ultima lună de monitorizare.

Din nou Mn are cele mai scăzute valori pentru Factorul de Îmbogățire, cu Note de bonitate care ne indică o stare normală d.p.d.v. a sănătății populației, deci sorbentul nu a reținut o cantitate foarte mare de metal greu, explicația generală pentru această evaluare a impactului asupra mediului, în referire la Mn, fiind faptul că majoritatea minelor din Bazinul Dornelor au fost închise pentru ecologizare, ele având ca principal obiect de activitate extracția minereului de Mn.

Nici Fe nu a fost reținut în cantități foarte mari de către sorbentul utilizat (mușchi *Sphagnum*), fapt demonstrat de valorile Factorului de Îmbogățire, dar în comparație cu Cu, acesta din urmă pare mult mai prezent în sorbent, după perioada de expunere, cu Note de Bonitate care pot afecta starea de sănătate a populației și valori ale Factorului FI destul de ridicate.

CONCLUZII GENERALE

În urma tuturor analizelor efectuate putem concluziona că obiectivele tezei de doctorat au fost atinse, fiind elaborată acea metodologie de utilizare a biomonitorizării active pentru evaluarea calității mediului, utilizând ambii sorbenți naturali low-cost, respectiv mușchi *Sphagnum* și Turba de Casoi, pe o perioadă determinată de timp și pe un amplasament dat. Metoda de biomonitorizare activă propusă este una simplă, poate fi aplicată cu costuri scăzute, pe o perioadă mare de timp, în mod continuu. Menționăm că această metodă, prin utilizarea sorbenților mai sus amintiți, nu a fost experimentată în România și nu au mai fost relevate alte rezultate pe această temă.

Conform obiectivelor tezei de doctorat, s-a elaborat un studiu de caz privind evaluarea stării de calitate a aerului pe patru amplasamente pe o perioadă de 5 luni. Astfel, s-au conceput două scări de bonitate, prima a corelat valorile factorului de acumulare cu efectele asupra stării de sănătate, iar a doua a permis analiza concentrațiilor metal greu din sorbenții utilizați, relevându-se în acest fel diferențele și raportarea față de Concentrațiile Maxime Admise (CMA – Legea calității aerului nr. 104 din 28 iunie 2011), precum și efectele asupra stării de sănătate.

Pe baza celor două scări concepute, s-a putut evalua impactul asupra mediului la un anumit moment și pe un anumit amplasament, utilizându-se valorile calculate ale Indicelui de Poluare Generală (I_{PG}). Menționăm că a fost utilizată Metoda Rojanschi Îmbunătățită.

Deasemenea, s-a efectuat un studiu aplicat pentru analiza sorbenților low-cost, fapt ce nu a mai fost relevat în alte lucrări științifice, pe această temă, care a avut ca obiectiv evaluarea eficienței de sorbție, în cadrul procesului de monitorizare, a diferiților tipuri de sorbenți low-cost (s-au utilizat ca sorbenți Mușchiul *Sphagnum*, Turba de Casoi și Turba de Casoi activată cu baze tari).

Cantitatea de metale grele acumulată în sorbenții expuși pe anumite amplasamente și pe o perioadă de timp, în cadrul procesului de biomonitorizare, a permis calcularea Factorului de Îmbogățire (FI), care a demonstrat calitățile de biomonitori a sorbenților aleși pentru acest studiu.

Astfel, în baza valorilor Factorului de Îmbogățire (FI), se poate observa că Mușchii *Sphagnum* prezintă o tendință de acumulare severă a Pb, Cd și Cu, o tendință de acumulare a Fe și un comportament normal față de Mn. În cazul turbei naturale și a turbei alcalinizate s-a obținut o tendință de acumulare pentru Pb și Cd, un comportament normal s-a observat față de Mn și Fe, în timp ce pentru Cu tendința este de pierdere. S-a observat, de asemenea, unele diferențe în ceea ce privește conținutul de metale grele între prima și cea de-a doua perioadă de expunere.

Din analiza și interpretarea rezultatelor la biomonitorizarea utilizând mușchiul *Sphagnum* se observă valori mari ale factorilor de concentrare pentru Cu, Pb, Cd și valori mai mici pentru Mn și Fe, concluzia fiind aceea conform căreia sorbentul utilizat – mușchi *Sphagnum* are o sensibilitate pentru reținerea primelor metale menționate.

Din analiza și interpretarea rezultatelor la biomonitorizarea utilizând turba ca sorbent, indiferent că aceasta a fost activată sau nu, se observă valori mari ale factorului de concentrare pentru toate metalele grele studiate. Dealtfel, în foarte puține cazuri s-a constatat o diminuare a concentrațiilor de metale grele din sorbentul turbă, acest proces demonstrându-ne, ca și în cazul mușchiului *Sphagnum*, faptul că biomonitorizarea cu turbă este la fel de eficientă, sorbentul confirmând capacitatea sa de acumulare a metalelor Pb, Cd, Fe, Mn, Pb.

Cu toate acestea, dacă se ia în considerare cantitatea de metale grele reținută pe unitate de masă a sorbentului, după fiecare perioadă de expunere, se poate observa că în cazul Pb și Cd aceasta urmează ordinea: turbă alcalinizată > turbă naturală > mușchi *Sphagnum*, în timp ce în cazul Mn și Fe se observă o variație opusă. În cazul Cu s-a obținut un comportament relativ diferit.

Această acumulare variabilă a metalelor studiate în cele trei tipuri de sorbenți poate fi explicată dacă sunt luate în considerare caracteristicile fizico-chimice ale sorbenților utilizați pentru biomonitorizare. Astfel, sorbenții ce au un număr mai mare de grupe funcționale disponibile (turba naturală și cea alcalinizată) vor reține în mod predominant particulele de metale grele ce se dizolvă ușor (sub acțiunea moleculelor de apă din atmosferă și precipitațiilor) prin interacțiuni chimice (schimb de ioni), în timp de sorbenții cu o structură foarte poroasă (cum

sunt mușchii *Sphagnum*) vor reține mai degrabă particulele de metale grele cu o solubilitate redusă, iar procesul de reținere implică interacțiuni fizice.

Valoarea medie a indicelui de poluare globală, calculat pentru toate amplasamentele, prin metoda Rojanschi, este cuprins între $2 < I_{PG} < 3$, ceea ce indică un mediu supus efectelor activității umane care provoacă stare de disconfort formelor de viață.

Pe baza acestor observații se poate concluziona că toți sorbenții utilizați în studiu pot fi utilizați cu succes în biomonitorizarea calității aerului, eficiența lor depinzând de natura metalului greu și de condițiile meteorologice locale.

VALORIFICAREA REZULTATELOR CERCETĂRII

Rezultatele studiului de literatură prezentate în prima parte a tezei de doctorat, intitulată ”Contribuții privind utilizarea de sorbenți naturali low-cost la evaluarea impactului și riscului de mediu”, precum și rezultatele cercetării prezentate în partea a doua a tezei, au fost valorificate astfel:

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

- 2 rapoarte de cercetare prezentate în octombrie 2010 și iunie 2011, în fața unor comisii aprobate de Școala Doctorală a Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, cu denumirile:

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

- “Utilizarea unui sorbent natural activat la evaluarea impactului și riscului de mediu”.

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

- 2 lucrări prezentate la conferințe/ simpozioane internaționale și publicate în reviste cotate ISI sau în volul de lucrări;

- 2 lucrări publicate la conferințe naționale și publicate în volumul de lucrări;

- 2 postere prezentate la simpozioane naționale sau internaționale;

Lucrări publicate în reviste cotate ISI

1. **Sandu, I.**, Bulgariu, L., Macoveanu, M., (2011), “Evaluation of atmospheric pollution by using natural low-cost sorbents”, *Environmental Engineering and Management Journal*, in curs de publicare.

2. **Sandu, I.**, Bulgariu, L., Macoveanu, M., (2011), “Environmental Impact Assessment using global pollution index method”, *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management*, nr. 4, Lithuania, urmeaza a fi publicat la sfârșitul anului 2011.

3. **Sandu, I.**, 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 internaționale, publicate în reviste cotate ISI sau în volumul de lucrări

1. **Sandu, I.**, Bulgariu, L., Macoveanu, M., (2011), “Evaluation of atmospheric pollution by using natural low-cost sorbents”, *6th International Conference on Environmental Engineering and Management (ICEEM)*, September 01 – 04, 2011, Balaton, Hungary, publicat în (2011), Conference Abstracts Book – „Green Future”.

2. **Sandu, I.**, Bulgariu, L., Macoveanu, M., (2011), „Low-cost natural materials used in monitoring of air quality”, *The International Symposium “Environmental and Industry” (ECOIND SIMI 2011)*, November 16-18, 2011, Bucharest, Romania, urmează a fi publicat în volumul de lucrări.

Lucrări prezentate la conferințe naționale și publicate în volumul de lucrări

1. **Sandu, I.** , 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.

2. **Sandu, I.**, Bulgariu, L., Macoveanu, M., (2011), „Low-cost natural materials used in monitoring of air quality”, *Environmental Engineering and Management Journal*, ECOIND SIMI 2011, urmeaza fi publicat.

Postere

1. **Sandu, I.**, Bulgariu, L., Macoveanu, M., (2011), “Evaluation of atmospheric pollution by using natural low-cost sorbents”, *6th International Conference on Environmental Engineering and Management (ICEEM)*, September 01 – 04, 2011, Balaton, Hungary.

2. **Sandu, I.** , 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.

BIBLIOGRAFIE

1. **Wittig, R.**, (1992) “*Die Eignung der Krautschicht von Wäldern zum Biomonitoring von Schwermetalen*” Veröffentl. Naturschutzy Landschaftspflege, Beiheft 64, 137-145.
2. **Ernst, W. H. O.**, (1993), “*Geobotanical and biogeochemical prospecting for heavy metal deposits in Europe and Africa., Plants as biomonitors*”, Cap.4, VCH, Weiheim, New York.
3. **Clements, F. E.**, (1920) “*Plant Indicators. The Relation of Plant Communities to Process and Practice*”, Carnegie Institute, Washington.
4. **Darley, D. F.**, (1960),” *Use of plants for air pollution monitoring*”. J. Air Poll. Control Assoc. 10, 198-199.
5. **Schubert, R.**, (1985), “*Bioindikation in terrestrischen Ökosystemen*”, G. Fischer, Jena, 372.
6. **Martin, M. H., and Coughtrey, P. J.**, (1982) “*The distribution of heavy metals in a contaminated woodland ecosystem*”, Environmental Pollution Series B, Chemical and Physical, 3, 147-157.
7. **Maning, W. J. , Feder, W. A.**, (1980), “*Biomonitoring Air Pollutants with Plants*”. Applied Science Publishers, London, 142.
8. **Markert, B.**, (1991.), “*Instrumentelle Multielementanalyse von Pflanzenproben*”, VCH, Weinheim.
9. **Macoveanu, M.**, (2006), „*Environmental policies and strategies*”, Ecozone Editure, Iași.
10. **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.
11. **Markert, B.**, (1993), “*Plants as biomonitors*”, VCH Weiheim, New York..
12. **Markert, B., Oehlann, J., and Roth, M.**, (1997), *General Aspects of Heavy Metal Monitoring by Plants and Animals*, Subramanian, K.S., and Iyenger, G.V. (eds). ACS Symposium Series 654, Am. Chem. Soc., 19-29.
13. **Rühling, A.** (1994), „*Atmospheric Heavy Metal Deposition in Europe. Nord.*”, 58 pages
14. UNECE ICP Vegetation. (2003). Heavy metals in European mosses. 2000-2001 survey. UNECE ICP Vegetation. pp. 1-45.
15. **Manning, W. J., Feder, W. A.** (1980), “*Biomonitoring air pollutants with plants*”. Applied Science Publishers, London, 285 pages.

16. **Roberto Michele Cenci**, *Ghid European pentru utilizarea mușchilor naturali*, 2008
17. **Baker A. J. M.**, (1981), "Accumulators and excluders - strategies in the response of plants to heavy metals", *J. Plant Nutrition* **3**, 643 — 654.
18. **Rühling, A., Tyler G.**, (1970), „Sorption and retention of heavy metals in the woodland moss *Hylocomium splendens*” (Hedw) Schimp. Br. Et Sch. Oikos. 21: p. 92-97.
19. **Brown, D. H.** (1984). „Uptake of Mineral Elements and Their Use in Pollution Monitoring. *The experimental Biology of Bryophytes*”. pp. 229-255.
20. **Goodman, G. T., Roberts T. M.** (1971). „Plants and soils as indicators of metals in the air. *Nature*.” 231: p. 287-292.
21. **Friedland A. J.**, “The movement of metals through soils and ecosystems. In: Shaw, A. J.. (ed.), *Heavy Metal Tolerance in Plants: Evolutionary Aspects*”, CRC Press, Boca Raton, Florida, pp. 7-19, 1989.
22. **Neite, H., Neikes, N., and Wittig, R.**, (1991), “Verteilung von Schwermetallen im Wurzelbereich und der Organen von Waldbodenpflanzen au Buchenwäldern”, *Flora* **185**, pp. 325-333.
23. **Baker A. J. M.**, (1981), "Accumulators and excluders - strategies in the response of plants to heavy metals", *J. Plant Nutrition* **3**, 643 — 654.
24. **Garty, J.**, (1993), “Lichens as bioindicators for heavy metal pollution, *Plants as biomonitors*”, Cap.9, VCH, Weiheim, New York.
25. **Sloof, J. E. , Wolterbeek, H. Th** , (1991) “National trace-element air pollution monitoring survey using epiphytic lichens. *Lichenologist* **23**”, 139-165.
26. **Rühling Å., Tyler G.**, (1968), “Sorption and Retention of Heavy Metals in the Woodland Moss *Hylocomium Splendens*”, *Oikos*, **21**, 92-99.
27. **Markert, B., Weckert, V.**, (1989) “Fluctuations of clement concentrations during the growing season of *Poltrichum formosum* (Hedw.), *Water Air Soil Pollut*”, 177— 189.
28. **Zeichmeister H.G., Grodzinska K., Szarek-Lukaszewska G.**, (2003a), “Bryophytes”, In: Markert B.A., Breure A.M., Zeichmeister, H.G. (Eds.), Elsevier, Oxford, 329-375.
29. **Petrescu, G.**, (2009), “Esențial în fiziologie”, Vol.II, Ed. UMF Gr. T. Popa, Iași, 54-78.
30. **Macoveanu, M.**, (2005), „Methods and techniques for environmental impact assessment”, ISBN 973-86847-4-9, 2nd edition, Ecozone Press, Iasi.
31. **Negrei, C.**, (1999), „Tools and methods for environmental engineering”, Economic Press, Bucharest.
32. **Petts, J.**, (1998), „Handbook of environmental impact assessment”, UK.
33. **Rojanschi, V.**, (1991), Revista „Mediul înconjurător” , vol. II, nr. 1-2.
34. **Rojanschi, V., Bran, Florina, Diaconu, Gheorghita** (1997), „Ingineria și protecția mediului”, Ed. Economică, București.

35. Robu, B., Macoveanu, M., (2010), „Evaluări de mediu pentru dezvoltare durabilă”, Ed. Ecozone, Iași.
36. Bailey S.E., Olin T.J., Bricka M.R., Adrian D.D., (1999), A review of potentially low cost sorbents for heavy metals, *Water Research*, **33**(11), 2469-2479
37. Coskun M., Frontasyeva M. V., Steinnes E., Cotuk A. Y., Pavlov S. S., Coskun M., (2005), Atmospheric deposition of heavy metals in Thrace studied by analysis of moss (*Hypnum cupressiforme*), *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, **74**, 201–209.
38. Wuytack T., Verheyen K., Wuyts K., Kardel F., Adriaenssens S., Samson R., (2010), The potential of biomonitoring of air quality using leaf characteristics of white willow (*Salix alba* L.), *Environmental Monitoring Assessment*, **171**, 197-204.
39. Fernandez J.A., Carballeira A., (2001), Evaluation of contaminants, by different elements, in terrestrial mosses, *Environmental Contaminants Toxicology*, **40**, 461-468.
40. Balasooriya B. L. W. K., Samson R., Mbikwa F., Vitharana, U. W. A., (2009), Bio-monitoring of urban habitat quality by anatomical and chemical leaf characteristics, *Environmental and Experimental Botany*, **65**(2-3), 386-394
41. Mezdrea Cojocareanu-Pata I., Balan C.D., Pata S. M., Macoveanu M., (2009), passive biomonitoring of atmospheric pollution with heavy metals using native epigenic moss, *Environmental Engineering and Management Journal*, **8**(5), 1281-1286.
42. Gostin I., Ivanescu L., (2007), Structural and morphological changes in leaves of *Salix alba* under air pollution effect, *International Journal of Energy and Environment*, **1**(4), 219-226.
43. Nali C., Lorenzini G., (2007), Air quality survey carried out by schoolchildren: An innovative tool for urban planning, *Environmental Monitoring Assessment*, **131**(1-3), 201-210.
44. Galzoni G.L., Antognoni F., Pari E., Fonti P., Gnes A., Speranza A., (2007), Active biomonitoring of heavy metal pollution using *Rosa rugosa* plants, *Environmental Pollution*, **149**, 239-245.
45. Bulgariu L., Bulgariu D., Macoveanu M., (2011), Adsorptive performances of alkaline treated peat for heavy metal removal, *Separation Science and Technology*, **46**, 1023-1033.
46. Berg T., Pedersen U., Steinnes E., (1996), Environmental indicators for long-range atmospheric trace element deposition. Estimation of uptake efficiencies, *Atmospheric Environment*, **208**, 353-360.
47. Coskun M., Cayir A., Coskun M., Kilic O., (2011), Heavy metal deposition in moss samples from East and South Marmara Region, Turkey, *Environmental Monitoring Assessment*, **174**, 219-227
48. Dean J. A., (1995), *Atomic spectrometry*, In: *Handbook of Analytical Chemistry*, Mc-Grow Hill Inc., New York, pp. 7.8-7.12

49. Frati L., Brunialti G., Loppi S., (2005), Problems related to lichen transplants to monitor trace element deposition in repeated surveys: a case study from Central Italy, *Journal of Atmospheric Chemistry*, **52**, 221-230.
50. Godinho R.M., Wolterbeek H.T., Verburg T., Freitas M.C., (2009), Accumulation of trace elements in the peripheral and central parts of two species of epiphytic lichens transplanted to a polluted site in Portugal, *Environmental Pollution*, **157**, 102-109
51. Lin, S., Rayson, G.D., (1998), Impact of surface modification on binding affinity distributions of *Datura innoxia* biomass to metal ions, *Environmental Science and Technology*, **32**, 1488-1497.
52. Balaban, A.T., Banciu, M., Pogany, I., (1983), „Aplicații ale metodelor fizice în chimia organică”, Ed. Științifică și Enciclopedică, București.
53. Balan C.D., Bilba D., Macoveanu M., (2008), Studies on Chromium(III) removal from aqueous solutions by dasorption on sphagnum moss peat: J. Serb. Chem. Soc. **74** (8-9) 953-964 (2009), JSCS **3890**.
54. 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.
55. Bargagli, R., Monaci, F., Borghini, F., Bravi, F., Agnorelli, C. , (2002), “Mosses and lichens as biomonitors of trace metals. A comparison study on *Hypnum cupressiforme* and *Parmelia caperata* in a former mining district in Italy” *Environmental Pollution*, **116**, 2, 279-287.
56. Berg T., Røyset, O., Steinnes, E., (1995), ” Moss (*Hylocomium splendens*) used as biomonitor of atmospheric trace element deposition: Estimation of uptake efficiencies”, *Atmospheric Env.*, **29**, 353-360.
57. Berg, T., Pedersen, U., Steinnes, E., (1996), “Environmental indicators for long-range atmospheric trace element deposition. Estimation of uptake efficiencies”, *Atmospheric Environment*, **208**, 353–360.
58. Brown, D.H., Brumelis, G., (1996), “A biomonitoring method using the cellular distribution of metals in moss”, *Science of the Total Environment*, **187**, 153–161.
59. Kyziol, J., (2002), ”Effect of physical properties and cation exchange capacity on sorption of heavy metals onto peat”, *Polish J. Environ. Studies*, **11**(6), 713-718.
60. Lăzărescu, I., (1993), „Protecția mediului înconjurător și industria minieră”, Ed. Scrisul Românesc, Craiova.
61. Maning, W. J. , Feder, W. A., (1980), “*Biomonitoring Air Pollutants with Plants*”. Applied Science Publishers, London, 142.
62. Markert, B., (1989 c.) “Multi-element analysis in ecosystems: basic conditions for representative sampling of plant materials”, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **335**, 562 — 565.
63. Markert, B., (1993), “*Plants as Biomonitors*”, VCH, Weiheim, New York.

64. 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.
65. 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.
66. Markert, B., Oehlann, J., and Roth, M., (1997), *General Aspects of Heavy Metal Monitoring by Plants and Animals*, Subramanian, K.S., and Iyenger, G.V. (eds). ACS Symposium Series 654, Am. Chem. Soc., 19-29.
67. Mezdrea Cojocăreanu Pața, I., Pața, M., (2010) "*Invitație la Șaru Dornei*", Ed. Ecozone, Iași.
68. 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.
69. Miller, J. C. ,Miller, J. A., (1984), "*Statistics for Analytical Chemistry*", John Wiley and Sons, Manchester and New York, 202.
70. Mocanu, R., Cucu-Man, S. M., (2002), "Biomonitoring: a good opportunity for an extensive information on the heavy metal content of the atmosphere (mosses)", Environmental Engineering and Management Journal, **1**, 79-96.
71. Nieboer. E. , Richardson, D. H. S., (1980), "The replacement of the non-descript term "heavy metals" by a biologically and chemically significant classification of metal ions", Environmental Pollution, Series **B1**, 3-26.
72. Romao L., Lead J.P., Rocha J.C., Oliveira L.C., Rosa A.H., Mendonca A.G.R., Ribeiro A.S., (2007), Structure and properties of Brazilian Peat: analysis by spectroscopy and microscopy, *J. Braz. Chem. Soc.*, **18**(4) 711-720.
73. Schmidt, M., (1987), "*Atmosphärischer Eintrag und interer Umsatz von Schwermetallen in Waldökosystemen*", Ber. Forsch.- Zentrum Waldökosysteme/ Waldsterben A34, Univ. Göttingen, 174.
74. Schubert, R., (1985), "*Bioindikation in terrestrischen Ökosystemen*", G. Fischer, Jena, 372.
75. Shaw A.J., (1990), "Metal tolerance in bryophytes. In: In: *Heavy metal tolerance in plants: Evolutionary aspects*", Shaw A.J. (Ed.), C.R.C. Press Inc., Boca Raton, Florida, 134 - 149.
76. Schmitt, H.W., Sticher, H., (1991), "*Heavy metal compounds in the soil*", in: Merian, E., "*Metals and their Compounds in the Environment*", VCH, Weinheim, 311-331.
77. Steinnes, E., (1993), "*Plants as biomonitors: Some aspects of biomonitoring of air pollutants using mosses*", VCH, Weinheim, New York.

78. **Thompson, G., Bankston, D. C.**, (1970), “*Sample contamination from grinding and sieving determined by emission spectrometry*”, *Applied Spectroscopy* **24**, 2, 210- 219.
79. **Zeichmeister H.G., Grodzinska K., Szarek-Lukaszewska G.**, (2003a), “*Bryophytes*”, In: Markert B.A., Breure A.M., Zeichmeister, H.G. (Eds.), Elsevier, Oxford, 329-375.
80. **Manning W. J., Feder W. A.** (1980). *Biomonitoring air pollutants with plants*. Applied Science Publishers, London. 285 pages.
81. **Herpin U., Berlekamp J.** (1996). The distribution of heavy metals in a transect of the three states: the Netherlands, Germany and Poland, determined with the aid of moss monitoring. *The Science of the Total Environment*. 187: pp.185-198.
82. **Nriagu J. O., Pacyna J. M.** (1988). Quantitative assessment of worldwide contamination of air, waters and soils by trace metals. *Nature*. 333: p. 134-139.
83. **Bargagli R., Battisti E., Cardaioli E., Formichi P., Nelli L.** (1994). La deposizione atmosferica di elementi in tracce in Italia. Prime rivelazioni mediante i muschi. *Inquinamento*. 2: pp. 48-58.
84. **Sandu, I., Bulgariu, L., Macoveanu, M.**, (2011), “Evaluation of atmospheric pollution by using natural low-cost sorbents”, *Green Future – Conference Abstracts Book (ICEEM 06)*, 65-66.
85. **Sandu, I., Bulgariu, L., Macoveanu, M.**, (2011), “Environmental Impact Assessment using global pollution index method”, *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management*, nr. 4, Lithuania.
86. **Popa C., Cojocaru C., Macoveanu M.**, (2005), „Geometrical correlation method for global estimation of the ecosystem state”, *Environmental Engineering and Management Journal*, vol. 4, nr. 4.

***** www.rod.beavon.clara.net/spectra.htm

*****(http://apmsv.anpm.ro/aspecte_situri_de_importanta_comunitara-3127

*****<http://natura2000sv.com/SCI/poiana%20stampe.pdf>

*****<http://www.infomediul.eu/ecosisteme-din-judetul-suceava-tinoavele/>)

*****http://www.univagro-iasi.ro/ro/files/doctorat/Rezumat_Ungureanu_Danut_ro.

Bilanț de mediu de nivel I (1999) – SC ANDEZITUL SRL Câmpulung Moldovenesc

STAS 12574/87 – Aer din zonele protejate

Legea protecției mediului nr. 137/1995

Legea minelor nr. 61/1998

Legea privind calitatea aerului înconjurător nr. 104/2011