

CONȚINUTUL METALELOR GRELE ÎN COMPONENTELE MEDIULUI DIN ZONA DE CENTRU A REPUBLICII MOLDOVA

Olesea GLIGA

Institutul de Zoologie al AȘM

Scopul acestei lucrări rezidă în determinarea conținutului unor metale grele (Pb, Cd și Cu) în componentele mediului (sol, apă și floră) din zona de centru a Republicii Moldova. Au fost selectate 4 situri de studiu, cu diferit impact antropic, din care au fost prelevate probe de sol, apă și floră. Conținutul de metale grele în componentele de mediu au fost determinate prin Spectrometria de Absorbție Atomică cu atomizare termică. Rezultatele cercetărilor au demonstrat prezența metalelor cercetate în toate probele de sol și floră analizate și lipsa acestora în probele de apă, cu excepția Cu. Concentrațiile de Pb, Cd și Cu în solurile din siturile antropizate (industrial și transport auto) au fost mai mari în comparație cu cele din situl forestier ($t_d = 2,05 - 4,36$; $P < 0,05 - 0,001$). Analogic celor din sol, și concentrațiile acestora în flora meliferă prelevată din siturile antropizate au înregistrat valori mai mari în comparație cu cel forestier ($t_d = 1,19 - 4,0$; $P > 0,1 - < 0,001$). De asemenea, și concentrația de Cu în mostrele de apă prelevate din siturile industrial și transport auto a fost mai mare în comparație cu cele din situl forestier ($t_d = 2,0 - 5,17$; $P < 0,1 - 0,001$). Putem constata că concentrația metalelor grele cercetate în componentele mediului este în funcție de prezența surselor de poluare din aceste situri. Totodată, în toate siturile cercetate nu au fost constatate depășiri ale nivelurilor maximal admisibile, conform normelor în vigoare.

Cuvinte-cheie: componente de mediu, sol, apă, floră, metale grele, impact.

THE CONTENT OF HEAVY METALS IN THE ENVIRONMENTAL COMPONENTS IN THE CENTRAL AREA OF THE REPUBLIC OF MOLDOVA

The aim of this paper was to determine the content of heavy metals (Pb, Cd and Cu) in the environmental components (soil, water and flora) in the central area of the Republic of Moldova. Have been selected 4 study sites with different human impact, from which have been collected samples of soil, water and flora. The heavy metal content in the soil, water and flora samples have been determined by Atomic Absorption Spectrometry with thermal atomization. The research result has been showed the presence of researched metals in all soil and flora samples and their lack in the water samples with the Cu exception. The concentrations of Pb, Cd and Cu in the environmental components from the anthropic site (industrial and transport areas) have been higher compared to those from the forest site ($t_d = 2,05 - 4,36$; $P < 0,05 - 0,001$). Analogical to those from the soil, also, their concentrations in meliferous flora taken from anthropic sites have higher values compared to those from the forest site ($t_d = 1,19 - 4,0$; $P > 0,1 - < 0,001$). Also, the concentration of Cu in the samples of water taken from industrial and transport areas have been higher compared to those from the forest site ($t_d = 2,0 - 5,17$; $P < 0,1 - 0,001$). We can conclude that, the concentration of researched heavy metals in the environmental components depends on the type of emitting sources in these sites. However, in all investigated sites have been not found exceeded of the maximum permissible levels, according to the norms.

Keywords: environmental components, soil, water, flora, heavy metals, impact.

Introducere

Poluarea mediului reprezintă, indubitabil, un pericol major pentru tot ce înseamnă viață – fie că ne referim la omul însuși, fie la aer, apă, sol, floră, faună etc. Principalele surse de poluare care influențează componentele de mediu în Republica Moldova sunt determinate de emisiile provenite din trei tipuri de surse poluante: - **sursele fixe**, care includ centralele electrotermice (CET-urile) și cazangeriile, întreprinderile industriale în funcțiune, iar în centrele raionale și în localitățile rurale – întreprinderile mici, cazangeriile și sursele casnice; - **sursele mobile**, care includ transportul auto, feroviar, aerian, fluvial și tehnica agricolă; - **transferul transfrontalier de noxe** care include cotele depunerilor poluanților proveniți din alte țări [16,17].

Conform datelor Inspectoratului Ecologic de Stat, sursa principală de poluare a aerului atmosferic revine emisiilor de la transportul auto (cca 88%). Acestea pot avea un impact negativ asupra componentelor de mediu situate în apropierea orașelor, în special traseele auto cu flux intens. Cele mai poluate situri de la transportul auto este considerat mun. Chisinau, cu 50 324,26 t/an de emisii poluatoare [16].

Aceeași sursă atestă că o cotă mai mică de poluare revine surselor staționare (cca 12%), întreprinderilor industriale care sunt concentrate în apropierea orașelor. În rândul întreprinderilor din mun. Chișinău cu impact considerabil asupra mediului (anul 2011) pot fi incluse SA Uzina de sticlă (330,675 tone), SA „Edilitate” (189,598 tone), SA „Zorile” (103,088 tone) etc.

O cotă majoră revine poluării transfrontaliere (cca 90% din depunerile totale de poluanți) cu cea mai mare pondere din țările vecine ca România și Ucraina.

Dintre principalii poluatori ai mediului fac parte și metalele grele. Acestea se caracterizează prin stabilitate sporită, nu sunt biodegradabili, cu caracter puțin mobil; ca rezultat, persistă în componentele de stocare a mediului pentru o perioadă lungă de timp [11,12,22]. Principalele metale grele (Cd, Pb, Hg, Co, Cr, Cu, Ni și Zn) cu impact negativ asupra mediului sunt eliberate în atmosferă sub formă de praf, iar la temperaturi ridicate – sub formă de gaze de la procesele de ardere a combustibililor și de la diferite procese industriale [7]. Odată evacuați în mediu, poluanții nu rămân în situl de evacuare a lor, ci împreună cu masele de aer pot fi transportați la distanțe mari. În componentele mediului aceștia pătrund în urma filtrării atmosferei de către precipitații ca rezultat al depunerilor totale. Un prim rezultat al acestor activități este creșterea conținutului de metale grele în sol, apă, plante și în alte elemente ale mediului.

Conform unor date [4], în perioada postbelică depunerile atmosferice ale MG au fost în permanentă creștere, însă în ultimele două decenii au înregistrat o scădere, datorită utilizării filtrelor moderne la instalațiile industriale și implementării stricte a legislației de mediu [5,19].

Un pas important în scopul reducerii efectelor negative ale metalelor grele asupra mediului este semnarea și ratificarea Protocolului de la Arhus (1998) privind supravegherea și evaluarea depunerilor și transportul transfrontalier de metale grele în situl european (Programul European de Monitoring și Evaluare). Acest Protocol vizează metalele grele, precum Pb, Cd și Hg, care reprezintă un risc semnificativ pentru om și mediu, însă, alături de aceste metale, au fost recomandate pentru monitorizare și astfel de metale, ca: As, Cr, Cu, Ni și Zn [7].

Poluarea sistemelor ecologice cu metale grele reprezintă o problemă de importanță majoră, deoarece acestea pătrund în structura lanțurilor trofice și influențează asupra funcționării biocenozei. Potrivit unor specialiști în domeniu (Adams și colab., 2000 [1]), datorită mobilității slabe, metalele grele pătrunse în lanțul trofic se concentrează la nivelurile superioare și, ca rezultat, concentrația lor în plante este mai mare decât în sol, în țesuturile animalelor erbivore – mai mare decât în plante, în țesuturile carnivorelor – mai mare decât la ierbivore, concentrația maximă fiind atinsă la capetele superioare ale lanțurilor trofice, respectiv la răpitorii de vârf și, implicit, la om.

Încărcarea cu metale grele peste concentrația maximal admisibilă (CMA) legiferată are consecințe nefaste asupra calității și productivității solului, iar acumularea lentă și în timp a acestora în organismul consumatorilor influențează metabolismul lor. Din metalele studiate de noi, Pb și Cd sunt considerate metale toxice, iar rolul lor funcțional în metabolismul organismelor, biocenzelor nu este constatat, pe când Cu este un metal biogen și nutrient esențial [9], manifestând caracter toxic doar în cantități ridicate ce depășesc CMA a standardelor în vigoare. După Adriano (2001) [2], Cu intră în categoria microelementelor cu rol biologic important pentru ecosistemele forestiere, carențele acestui metal în sol (< 10 mg/kg) sau depășirile pragului de alertă (>100 mg/kg) pot provoca reducerea creșterii rădăcinilor și lăstarilor, inhibarea enzimelor. Poluanții de tip metale grele sunt deosebit de periculoși doar în cazul remanenței de lungă durată în sol, precum și preluării lor de către plante și animale.

În acest context, scopul cercetărilor noastre a fost determinarea concentrației unor metale grele, precum sunt Pb, Cd și Cu, în componentele mediului (sol, apă, floră) și evaluarea gradului de poluare a mediului în diferite situri cu impact antropic.

Material și metode

Pentru realizarea scopului propus au fost selectate 4 situri de studiu din centrul Republicii Moldova cu diferit impact antropic. Situl forestier este situl martor, unde practic lipsesc sursele majore de poluare. În situl agricol potențiale surse de poluare sunt fostul depozit de pesticide, gazele fumigene de la vehiculele din apropierea traseului auto Chișinău–Bălți, tehnica agricolă ce lucrează câmpurile etc. Situl transport auto fiind situat la periferia orașului, este influențat puternic de gazele fumigene de la transportul auto de pe traseul Balcani, de la întreprinderea de producere a asfaltului, piața de automobile, vulcanizări, stații pecc etc. La periferia orașului este situată și situl industrial cu impact major de la transportul auto, uzina de sticlă, fabrica de produse chimice de uz casnic și alte întreprinderi mici. Din fiecare zonă au fost colectate câte 12 probe de sol din stratul 0-25 cm (anul 2013), 6 probe de apă (2012-2013) și câte 12 probe de floră (2012-2013). Probele de sol au fost colectate după metoda plicului, proba medie fiind obținută prin amestecul a 5 probe separate de același volum. Recoltarea probelor de sol a fost efectuată cu ajutorul burghiului pedologic la o adâncime de 0-25 cm. În anii de cercetare 2012-2013 (luna mai) au fost colectate flori melifere, din fiecare zonă de studiu.

Spre exemplu: din situl forestier au fost colectate flori nectaro-polinifere de *Robinia pseudoacacia* (salcâm), *Crataegus monogyna* (păducel), *Rosa canina* (maceș), *Trifolium repens* (trifoi alb) și altele; din situl transport auto au fost colectate *Robinia pseudoacacia* (salcâm), *Rosa canina* (maceș), *Capsella bursa-pastoris* (traista ciobanului) și altele, iar din situl industrial au fost colectate flori de *Robinia pseudoacacia* (salcâm), *Pinus L.* (pin), *Rosa canina* (maceș), precum și alte plante erbacee melifere. Florile au fost ambalate în pungi de plastic și transportate în laborator pentru analiză.

Analiza metalelor grele (Pb, Cd, Cu) a fost efectuată prin Spectrometria de Absorbție Atomică. Pentru stabilirea amplitudinii concentrațiilor și evaluarea gradului de poluare chimică a componentelor de mediu cu Pb, Cd, Cu a fost determinată concentrația formelor totale. Analiza probelor a fost efectuată conform recomandărilor metodice [24,6]. Determinarea metalelor grele în componentele de mediu a fost realizată prin analiza soluțiilor de cenușă utilizând metoda Spectrometriei de Absorbție Atomică cu atomizare termică a elementelor în atomizator cu grafit (AAAnalist 800, f. Perkin Elmer 2001) [21, 20].

Rezultatele obținute au fost supuse analizei statistico-biometrice variaționale. Au fost calculate media aritmetică (M), eroarea mediei (m) și standardul deviației (SD). De asemenea, a fost determinat coeficientul de certitudine (t_d) a diferențelor obținute între siturile de cercetare după formula: $t_d = \frac{d}{\sqrt{m_1^2 + m_2^2}}$, unde $d = M_1 - M_2$; d – diferența; m_1 – eroarea mediei M_1 ; m_2 – eroarea mediei M_2 .

A fost stabilit pragul de certitudine după Student: Pragul 0 (zero) – $P < 0,1$; Pragul 1 – $P < 0,05$; Pragul 2 – $P < 0,01$; Pragul 3 – $P < 0,001$ [26].

Rezultate și discuții

Conținutul de Pb în sol. Analizele de laborator au demonstrat că concentrația de Pb variază în funcție de situl cercetat, variind de la $11,34 \pm 0,54$ mg/kg în situl forestier până la $13,53 \pm 0,78$ mg/kg în situl industrial. Analiza datelor cercetărilor demonstrează că cea mai mare concentrație medie de Pb a fost constatată în situl industrial – $13,53 \pm 0,78$ mg/kg, urmată de situl transport auto $13,12 \pm 0,68$ mg/kg, situl agricol $11,96 \pm 0,78$ mg/kg; cei mai mici indici au fost înregistrați în situl forestier – $11,34 \pm 0,54$ mg/kg (Tab.1).

Tabelul 1

Conținutul de Pb în sol (0 - 25 cm), mg/kg

Denumirea siturilor experimentale	Concentrația medie, $M \pm m$	Min-max	Diferența față de situl forestier		t_d	P
			d	%		
anul 2013						
Situl forestier	$11,34 \pm 0,54$	7,52 - 14,27	-	-	-	-
Situl agricol	$11,96 \pm 0,78$	5,70- 15,31	0,62	5,5	0,66	> 0,1
Situl transport auto	$13,12 \pm 0,68$	9,86 - 17,98	1,78	15,7	2,05	< 0,05
Situl industrial	$13,53 \pm 0,78$	10,50 -19,00	2,19	19,3	2,11	< 0,05
CMA	32,0	-	-	-	-	-

În toate siturile de studiu valorile probelor cercetate indică un nivel scăzut al plumbului în sol, comparativ cu CMA indicată pentru solurile Republicii Moldova, cu variații: în situl forestier 7,52 - 14,27 mg/kg; în situl agricol 5,70 - 15,31 mg/kg; în situl transport auto 9,86 - 17,98 mg/kg; în situl industrial 10,50 - 19,00 mg/kg, astfel încadrându-se în diapazonul CMA conform normelor MD, fiind în concordanță cu valorile stabilite de Кирилюк, 2006 (5-30 mg/kg) (Tab.4). Conform datelor analizate, valori ce depășesc CMA pentru Pb în probele de sol cercetat nu au fost depistate. Astfel, după valorile medii ale concentrației de Pb în sol putem afirma că siturile cercetate nu sunt poluate cu acest metal greu. Am constatat că diferențe semnificative ale concentrației de Pb în sol între situl agricol și cel forestier practic nu sunt. Totodată, unii cercetători [22] consideră că siturile forestiere suferă mai mult în urma acumulării metalelor grele în sol în comparație cu siturile agricole, unde câmpurile sunt arate, fertilizate, semănate cu culturi care necesită anumite cantități de metale grele. Toate acestea duc la depoluarea solurilor. Datele noastre arată că concentrațiile medii de Pb, atât în situl transport auto, cât și în situl industrial, sunt semnificativ mai mari decât în situl forestier, respectiv, cu 1,78 și 2,19 mg/kg sau cu 15,7 și 19,3% ($t_d = 2,05$ și $2,1$; $P < 0,05$). Aceasta se explică prin faptul că situl industrial este influențat de emisiile gazelor fumigene de la transportul auto ce vin dinspre mun. Chișinău

(Pb fiind adăugat în benzină în calitate de antidetonator), de la Uzina de sticlă, fabrica de produse chimice de uz casnic „Agurdino”, de la întreprinderile de producere a încălzăminteii etc., primele surse, conform IES, având un impact considerabil asupra mediului. În situl transport auto, aflat în preajma traseului național Șoseaua Balcani, sursele principale de poluare cu Pb sunt: emisia gazelor de eșapament de la transportul auto de pe acest traseu și poluarea fumigenă ce vine dinspre oraș, piața auto, întreprinderea de producere a asfaltului SA „Edilitate”, la fel cu impact considerabil asupra mediului.

Conform unor informații [13], odată cu gazele de eșapament se emite cca 70% de Pb sub formă de particule fine care se dispersează în mediul ambiant. Particulele relativ mari ($> 0,005$ mm) se depun nemijlocit în apropierea drumului. Dacă în siturile rurale emisiile gazelor de eșapament constituie 36%, atunci în cele urbane – 80%. Referitor la cota țărilor vecine în poluarea mediului în Republicii Moldova cu Pb, Ucrainei îi revine circa 45% și României circa 25% [3].

Conținutul de Cd în sol. Cadmiul este considerat printre cele mai toxice metale grele, fiind reținut de sol mai slab decât plumbul, dar care migrează ușor în solurile ușoare, acide și sărace în humus, se acumulează în organisme afectând dezvoltarea lor [3].

Cercetările noastre au demonstrat că conținutul de Cd în sol variază în funcție de situl cercetat; prin urmare, depinde de sursele poluante din aceste situri (Tab.2).

Tabelul 2

Conținutul de Cd în sol (0 - 25 cm), mg/kg

Denumirea siturilor experimentale	Concentrația medie, $M \pm m$	Min-max	Diferența față de situl forestier		t_d	P
			d	%		
anul 2013						
Situl forestier	$0,154 \pm 0,008$	0,093 - 0,205	-	-	-	-
Situl agricol	$0,170 \pm 0,018$	0,097 - 0,317	0,016	10,4	0,84	$> 0,1$
Situl transport auto	$0,194 \pm 0,014$	0,118 - 0,286	0,040	25,9	2,50	$< 0,05$
Situl industrial	$0,239 \pm 0,023$	0,119 - 0,373	0,085	55,2	3,49	$< 0,01$
CMA	5,0	-	-	-	-	-

Rezultatele cercetărilor arată că valorile medii ale cadmiului în siturile de cercetare prezintă cele mai mari concentrații în situl industrial ($0,239 \pm 0,023$ mg/kg), urmat de situl transport auto ($0,194 \pm 0,014$ mg/kg), situl agricol ($0,170 \pm 0,018$ mg/kg); cele mai mici valori au fost înregistrate în situl forestier ($0,154 \pm 0,008$ mg/kg).

Concentrațiile cadmiului în solurile cercetate variază de la o zonă la alta, spre exemplu: valorile probelor în situl industrial variază între 0,119 și 0,373 mg/kg, în situl transport auto – între 0,118 și 0,286 mg/kg, în situl agricol – între 0,097 și 0,317 mg/kg și în situl forestier – între 0,093 și 0,205 mg/kg. Concentrații mai sporite de Cd au fost stabilite în probele de sol colectate, în special din apropierea magistralelor auto.

Totodată, valori ce depășesc CMA pentru Cd în sol nu au fost depistate. Dimpotrivă, rezultatele demonstrează că concentrația Cd în stratul 0 - 25 cm al solurilor cercetate a fost cu mult sub valoarea CMA, de 20,9 - 32,5 ori mai mică. Astfel, poluarea cu Cd în stratul de sol 0 - 25 cm nu s-a atestat.

Am constatat că diferențe semnificative ale concentrației de Cd în sol între situl agricol și situl de fond practic nu există. În schimb, diferențe certe față de situl forestier se observă atât în situl industrial cu valori de 0,085 mg/kg sau 55,2% ($t_d = 3,49$; $P < 0,01$), cât și în situl transport auto, respectiv cu 0,040 mg/kg sau 25,9% ($t_d = 2,50$; $P < 0,05$). Această diferență se explică prin faptul că siturile de cercetare se află în preajma sau în apropierea traseelor auto (Șoseaua Balcani) sau în situl industrial și sunt supuse riscului poluării cu cadmiu, care este utilizat la vulcanizarea anvelopelor, ale căror componente în urma măcinării acestora se dispersează în mediul ambiant. De asemenea, posibile surse de poluare cu Cd în situl industrial sunt: fabrica de produse chimice de uz casnic „Agurdino”, poluarea ce vine dinspre oraș etc., iar în situl transport auto un impact major are transportul auto și întreprinderea de producere a asfaltului SA „Edilitate”.

Conținutul de Cu în sol. Comparând siturile de studiu, am constatat că cele mai mari concentrații de Cu au fost stabilite în situl industrial $26,56 \pm 2,35$ mg/kg, în situl agricol $24,48 \pm 1,40$ mg/kg, urmat de situl transport auto $19,81 \pm 1,65$ mg/kg și situl forestier cu valori de $15,74 \pm 0,81$ mg/kg (Tab.3).

Aceste valori sunt departe de CMA pentru Cu în sol (100 mg/kg), fiind mai mici de 3,8 - 6,3 ori ($P < 0,001$). Chiar și în probele cu cele mai mari concentrații valoarea acestora a fost cu mult mai redusă decât nivelul CMA, conform normelor MD și UE.

Pentru toate siturile de cercetare concentrațiile de Cu în sol se încadrează în nivelurile concentrațiilor scăzute (Кириллук, 2006) [23].

Tabelul 3

Conținutul de Cu în sol (0 - 25 cm), mg/kg

Denumirea siturilor experimentale	Concentrația medie, $M \pm m$	Min - max	Diferența față de situl forestier		t_d	P
			d	%		
anul 2013						
Situl forestier	15,74 ± 0,81	11,07 - 20,14	-	-	-	-
Situl agricol	24,48 ± 1,40	17,20 - 32,05	8,74	55,5	5,41	< 0,001
Situl transport auto	19,81 ± 1,65	12,00 - 28,15	4,07	25,8	2,22	< 0,05
Situl industrial	26,56 ± 2,35	11,80 - 37,50	10,82	68,7	4,36	< 0,001
CMA	100,0	-	-	-	-	-

Limitele minime și maxime ale concentrației de Cu în situl agricol prezintă valori între 17,20 și 32,05 mg/kg, în situl transport auto – între 12,00 și 28,15 mg/kg, în situl industrial – între 11,80 și 37,50 mg/kg și în situl forestier – între 11,07 și 20,14 mg/kg. De asemenea, au fost constatate diferențe certe ale concentrației de Cu în sol în toate siturile față de cel de fond. Spre exemplu: diferența concentrației de Cu în sol din situl forestier și cel industrial constituie 10,82 mg/kg sau 68,7% ($t_d = 4,36$; $P < 0,001$), urmată de cea din situl agricol, respectiv cu 8,74 mg/kg sau 55,5% ($t_d = 5,41$; $P < 0,001$) și de cea din situl transport auto cu 4,07 mg/kg sau 25,8% ($t_d = 2,22$; $P < 0,001$).

Comparând rezultatele noastre cu datele altor autori (Tab.4), putem constata că concentrațiile medii de Cu total în sol sunt departe de pragul de alertă (PA) stabilit de Kloke (1980) [14], însă sunt mai aproape de concentrațiile de 22,2 mg/kg stabilite de Klark (Lăcătușu, 2008) [15].

Tabelul 4

Concentrațiile MG în sol conform datelor unor autori (mg/kg)

Autori	Pb	Cd	Cu
Pragul de alertă (PA) (Kloke, 1980)	50	-	100
Pragul de intervenție (PI) (Kloke, 1980)	100	-	200
Diapazonul în solurile RM (Кириллук, 2006)	5 – 30	0,2 – 0,8	2 - 400
Media în solurile RM (Кириллук, 2006)	20	0,41	32
Klark (Lăcătușu, 2008)	30	-	22,2

Ca și în cazul plumbului și cadmiului, concentrațiile de Cu din solurile cercetate nu prezintă riscuri de poluare. Deci, în stratul 0 - 25 cm al solurilor siturilor de studiu nu a fost înregistrat niciun caz de poluare cu MG. Nivelul concentrațiilor MG în sol poate fi reprezentat astfel: $Cu > Pb > Cd$. Conținutul metalelor grele în sol în diferite situri de studiu poate fi vizualizat mai evident în diagrama de mai jos (Fig.1).

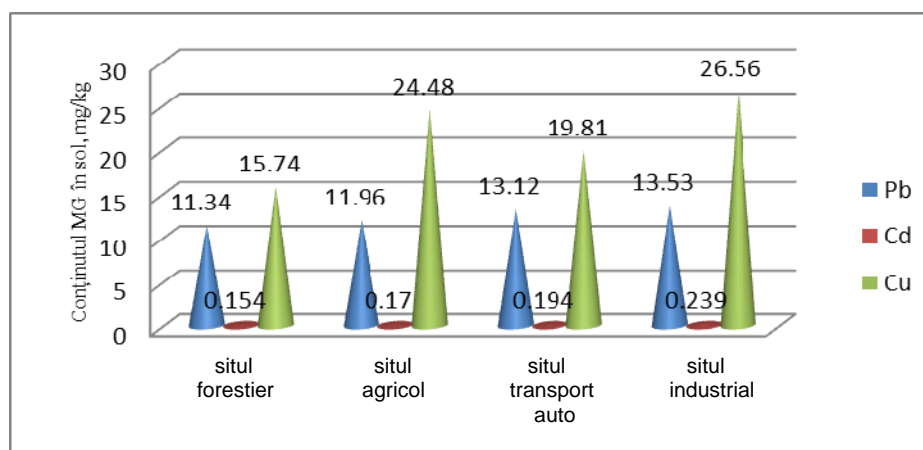


Fig.1. Conținutul de Pb, Cd și Cu în sol din diferite situri de cercetare.

Totodată, niciunul dintre metalele analizate din siturile de studiu n-a trecut pragul de alertă după Kloke (Tab.4). Concentrațiile acestora se încadrează în nivelul scăzut de metale grele în sol, după Кирилюк (2006).

În rezultatul cercetărilor, putem concluziona că concentrația Pb, Cd și Cu în sol este în funcție de prezența surselor de poluare din aceste situri. Totodată, concentrațiile medii depistate în solurile cercetate de noi confirmă faptul că solurile, în general, nu sunt poluate cu Pb, Cd și Cu și sunt departe de concentrațiile stabilite de normele UE și datele stabilite de alți autori.

Conținutul metalelor grele în apă

A fost analizat conținutul de Pb, Cd și Cu în probele de apă prelevate din toate cele 4 situri de studiu (Tab.5). În anii de cercetare 2012-2013, rezultatele analizelor au înregistrat pentru Pb și Cd concentrații mai mici decât nivelul detectabil, respectiv de $< 0,001$ (Pb) și $< 0,0002$ mg/l (Cd). Iar conținutul de Cu în probele de apă analizate demonstrează că cele mai mici concentrații medii ale acestui metal în apă a fost depistat în situl forestier $0,003 \pm 0,001$ mg/l, iar cele mai mari în situl industrial și în situl transport auto, respectiv de $0,007 \pm 0,002$ și $0,006 \pm 0,001$ mg/l, fiind mai mari față de situl martor cu $0,003$ și $0,004$ mg/l sau 100,0 și 133,4% ($t_d = 2,58 - 2,0$ $P < 0,05 - 0,1$).

Tabelul 5

Conținutul de MG în apă, (mg/l)

MG	Concentrația medie, $M \pm m$	Min-max	Diferența față de situl forestier		t_d	P
			d	%		
situl forestier						
Pb	< nd	-	-	-	-	-
Cd	< nd	-	-	-	-	-
Cu	(2012) $0,003 \pm 0,001$	0,002 - 0,006	-	-	-	-
	(2013) $0,002 \pm 0,001$	0,001 - 0,005	-	-	-	-
situl agricol						
Pb	< nd	-	-	-	-	-
Cd	< nd	-	-	-	-	-
Cu	(2012) $0,004 \pm 0,001$	0,002 - 0,009	0,001	33,4	0,86	> 0,1
	(2013) $0,005 \pm 0,001$	0,002 - 0,008	0,003	150,0	3,0	< 0,01
situl transport auto						
Pb	< nd	-				
Cd	< nd	-				
Cu	(2012) $0,006 \pm 0,001$	0,002 - 0,010	0,003	100,0	2,58	< 0,05
	(2013) $0,008 \pm 0,001$	0,003 - 0,013	0,006	300,0	5,17	< 0,001
situl industrial						
Pb	< nd	-	-	-	-	-
Cd	< nd	-	-	-	-	-
Cu (2012)	$0,007 \pm 0,002$	0,004 - 0,015	0,004	133,4	2,0	< 0,1

nd – nivelul detectabil (Pb – $< 0,001$; Cd – $0,0002$ mg/l)

CMA: Pb = 0,05; Cd = 0,001; Cu = 0,02 mg/l

Totodată, menționăm că niciuna din concentrațiile înregistrate de Pb, Cd și Cu în probele de apă nu depășesc CMA stabilite de normele în vigoare (HG nr.890 din 12.11.2013) [10].

Conținutul metalelor grele în florile plantelor melifere

Odată ajunse în natură, MG suferă un proces de absorbție între diferite medii de viață (aer, apă, sol) și pot fi transmise prin lanțul trofic, spre exemplu: sol – plante – albine – polen – miere – propolis, ajungând până la om. Metalele existente în sistemele ecologice sunt disponibile procesului de preluare într-o anumită proporție din cantitatea de metal din sol, sediment, apă, atmosferă [8]. Acumularea MG în plante se datorează atât absorbției radiculare, cât și absorbției foliare. Acumularea MG depinde de specificul biologic al plantei și, desigur, de conținutul elementelor în sol. Accesibilitatea MG pentru plante variază de la o specie la alta în

funcție de sol, climă și depinde de starea chimică și localizarea în sol, de pH al solului, conținutul materiei organice și de condițiile de drenare [22].

Conținutul de Pb în florile melifere. În urma efectuării analizelor de laborator, în anul 2012, am constatat prezența Pb în florile colectate din toate probele analizate (Tab.6). Comparând conținutul mediu de Pb în florile melifere din siturile de studiu, am stabilit că cele mai mici concentrații de Pb în flori au fost înregistrate în situl forestier ($0,117 \pm 0,025$ mg/kg), iar cele mai mari concentrații au fost depistate în situl industrial cu valori de $0,252 \pm 0,029$ mg/kg, fiind mai mare față de situl martor cu 0,13 mg/kg sau 115,4% ($t_d = 3,42$; $P < 0,001$).

În situl transport auto au fost stabilite concentrații de Pb în flori cu valori medii de $0,228 \pm 0,039$ mg/kg, fiind mai mari față de situl forestier cu 0,11 mg/kg sau 94,8% ($t_d = 2,40$; $P < 0,05$). Analizând concentrațiile de Pb în flori în fiecare probă aparte, am constatat că au fost înregistrate niveluri minime de 0,029 mg/kg în situl forestier și niveluri maxime de 0,402 mg/kg în situl transport auto.

Tabelul 6

Conținutul de Pb în florile melifere, mg/kg

Denumirea siturilor experimentale	Concentrația medie, $M \pm m$	Min - max	Diferența față de situl forestier		t_d	P
			d	%		
anul 2012						
Situl forestier	$0,117 \pm 0,025$	0,029 - 0,260	-	-	-	-
Situl transport auto	$0,228 \pm 0,039$	0,033 - 0,402	0,11	94,8	2,40	< 0,05
Situl industrial	$0,252 \pm 0,029$	0,052 - 0,382	0,13	115,4	3,42	< 0,001
anul 2013						
Situl forestier	$0,141 \pm 0,025$	0,027 - 0,311	-	-	-	-
Situl transport auto	$0,197 \pm 0,034$	0,058 - 0,461	0,05	39,7	1,19	> 0,1
LMA, UE*	0,30	-	-	-	-	-

Remarcă: *Regulamentul (CE) NR. 1881/2006 [18]

În anul 2013, concentrațiile de Pb în flori au înregistrat tendințe similare de nivel ceva mai diminuat în situl forestier ($0,141 \pm 0,025$ mg/kg) și ceva mai mare în situl transport auto ($0,197 \pm 0,034$ mg/kg). Limitele concentrațiilor de Pb în flori în fiecare probă în parte variază între nivelul minim de 0,027 mg/kg în situl forestier și nivelul maxim de 0,461 mg/kg în situl transport auto. Concentrațiile mai sporite de Pb din situl industrial și din situl transport auto denotă că flora din aceste situri este mai expusă poluării cu acest metal, prin intermediul solului, apei și aerului. Aceasta se datorează, în mare parte, gazelor de eșapament eliminate de transportul auto, fiind și sursa principală de poluare în aceste situri.

În ansamblu, în toate siturile cercetate concentrația de Pb în flori nu a depășit LMA stabilită de Regulamentul (CE) nr.1881/2006 [18].

Conținutul de Cd în florile melifere. Cadmiul, spre deosebire de plumb, se întâlnește în natură în concentrații cu mult mai mici, dar dispune de o mobilitate mult mai mare (Tab.7).

Tabelul 7

Conținutul de Cd în florile melifere, mg/kg

Denumirea siturilor experimentale	Concentrația medie, $M \pm m$	Min - max	Diferența față de situl martor		t_d	P
			d	%		
anul 2012						
Situl forestier	$0,021 \pm 0,005$	0,005 - 0,077	-	-	-	-
Situl transport auto	$0,040 \pm 0,014$	0,007 - 0,131	0,019	90,4	1,36	< 0,1
Situl industrial	$0,057 \pm 0,011$	0,010 - 0,125	0,036	176,1	3,09	< 0,001
anul 2013						
Situl forestier	$0,019 \pm 0,004$	0,005 - 0,042	-	-	-	-
Situl transport auto	$0,031 \pm 0,005$	0,007 - 0,060	0,012	63,2	1,89	< 0,1
LMA, UE	0,20	-	-	-	-	-

În cercetările noastre concentrațiile de Cd în flora meliferă variază de la un sit la altul. În anul 2012 de studiu, în toate siturile studiate concentrația de Cd în probele de flori a variat de la minimum 0,007 mg/kg până la maximum 0,131 mg/kg. Cele mai mici concentrații de Cd în flori au fost înregistrate în situl forestier ($0,021 \pm 0,005$ mg/kg). Cea mai mare concentrație medie de Cd în florile melifere a fost înregistrată în situl industrial cu un nivel de $0,057 \pm 0,011$ mg/kg, fiind mai mare comparativ cu situl forestier cu 0,036 mg/kg, sau de 2,7 ori ($t_d = 3,09$; $P < 0,001$). Concentrația medie de Cd în flori din situl transport auto ($0,040 \pm 0,014$ mg/kg) ocupă niveluri intermediare între situl forestier și cel industrial.

În anul 2013 de cercetare s-a observat o tendință evidentă de valori mai mari ale Cd în flora din situl transport auto, comparativ cu cele din situl forestier, fiind cu 63,2% mai mare.

Pe perioada de cercetare, conținutul de Cd în probele de flori din situl transport auto și din situl industrial indică niveluri mai sporite, comparativ cu situl de fond. Cauzele ce au influențat concentrația de Cd în flora din situl industrial sunt: fabrica de produse chimice, deșeurile necontrolate etc. Totodată, concentrațiile de Cd în flora meliferă nu depășește limita maximal admisibilă, stabilită de către CE, pentru unele părți de plante.

Conținutul de Cu în florile melifere. În toate probele de flori cercetate a fost constatată prezența cuprului (Tab.8). Concentrația de Cu în probele de flori (anul 2012) a variat în limitele minime de 3,55 mg/kg (situl forestier) și maxime de 17,64 mg/kg (situl industrial).

Tabelul 8

Conținutul de Cu în florile melifere, mg/kg

Denumirea siturilor experimentale	Concentrația medie, $M \pm m$	Min - max	Diferența față de situl martor		t_d	P
			d	%		
anul 2012						
Situl forestier	$7,85 \pm 0,70$	3,55-11,70	-	-	-	-
Situl transport auto	$9,99 \pm 0,58$	7,80-13,16	2,14	27,3	2,35	$< 0,05$
Situl industrial	$12,02 \pm 0,77$	9,11-17,64	4,17	53,1	4,00	$< 0,001$
anul 2013						
Situl forestier	$6,71 \pm 0,61$	3,95-10,17	-	-	-	-
Situl transport auto	$8,72 \pm 0,52$	5,38-11,25	2,01	30,0	2,5	$< 0,05$
LMA*	15	-	-	-	-	-

Remarcă: *САН ПИИ 42-123-4089-86 [27]

Comparând conținutul Cu în flora meliferă din siturile de studiu, observăm că cele mai mari concentrații medii de Cu au fost înregistrate în situl industrial ($12,02 \pm 0,77$ mg/kg) și ceva mai mici în situl transport auto ($9,99 \pm 0,58$ mg/kg). Situl cu cele mai mici concentrații medii de Cu în flori a fost cel forestier ($7,85 \pm 0,70$ mg/kg). Astfel, conținutul de Cu în florile din situl industrial a fost mai mare, comparativ cu situl forestier – cu 4,17 mg/kg sau 53,1% ($t_d = 4,00$; $P < 0,001$), și în situl transport auto – cu 2,14 mg/kg sau 27,3% ($t_d = 2,35$; $P < 0,05$).

În anul 2013 de cercetare, în situl forestier și în situl transport auto, în probele de flori au fost depistate valori de la minimum 3,95 mg/kg (situl forestier) până la maximum 11,25 mg/kg (situl transport auto). Cele mai mici valori medii de Cu în floră au fost înregistrate în situl forestier ($6,71 \pm 0,61$ mg/kg), iar cele mai mari ($8,72 \pm 0,52$ mg/kg) au fost constatate în situl transport auto. Ca și în anul precedent, concentrația de Cu în florile din situl transport auto a fost cu 2,01 mg/kg (sau 30,0%) mai mare comparativ cu situl forestier ($t_d = 2,5$; $P < 0,05$).

Conținutul metalelor grele (Pb, Cd și Cu) în flora meliferă în diferite situri de cercetare poate fi vizualizată mai amplu în diagrama ce urmează (Fig.2).

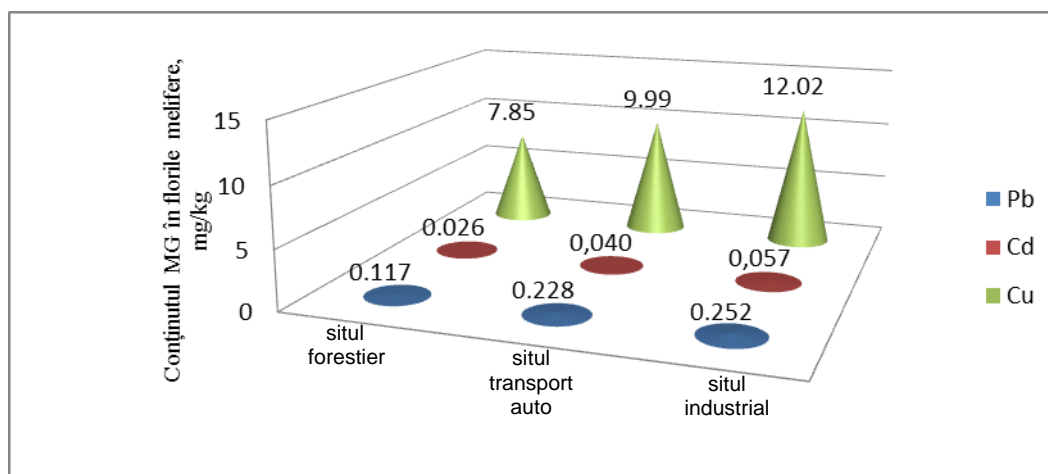


Fig.2. Conținutul de Pb, Cd și Cu în florile melifere din diferite situri de cercetare.

Rezultatele demonstrează că valorile conținutului mediu de Cu în florile analizate din siturile cercetate nu depășesc limita maximal admisibilă stabilită pentru acestea.

Concentrațiile metalelor grele (Pb, Cd și Cu) în florile melifere din situl industrial au fost semnificativ mai mari, în comparație cu cele din situl forestier ($t_d = 3,42; 5,51; 4,0; P < 0,001$).

Concluzii

1. Prezența metalelor grele (Pb, Cd, Cu) în stratul de sol (0 - 25 cm) a fost depistată în toate siturile de cercetare.

2. Concentrații maximale de Pb, Cd și Cu (forme totale) au fost înregistrate în stratul de sol 0 - 25 cm din situl industrial: Pb – $13,53 \pm 0,78$; Cd – $0,239 \pm 0,023$; Cu – $26,56 \pm 2,35$ mg/kg, corespunzător.

3. Concentrații minimale de MG (Pb, Cd și Cu) (forme totale) în stratul de sol 0 - 25 cm au fost înregistrate în situl forestier: Pb – $11,34 \pm 0,54$; Cd – $1,54 \pm 0,008$ și Cu – $15,74 \pm 0,81$ mg/kg, corespunzător.

4. Florile plantelor melifere care cresc în situl industrial acumulează metale grele după cum urmează: Pb – $0,252 \pm 0,029$ mg/kg, Cd – $0,057 \pm 0,011$ mg/kg și Cu – $12,02 \pm 0,77$ mg/kg.

5. Analogic prezenței MG în sol, concentrații minimale de MG analizate în florile melifere de asemenea au fost depistate în situl forestier, constituind: Pb – $0,117 \pm 0,025$ mg/kg; Cd – $0,019 \pm 0,004$ mg/kg; Cu – $6,71 \pm 0,61$ mg/kg.

6. Conținutul MG în probele de apă analizate pentru Pb și Cd a fost mai mic decât nivelul detectabil ($< 0,001$ – Pb și $< 0,0002$ mg/l – Cd), pe când concentrația Cu a variat între 0,002 (situl forestier) și 0,008 mg/l (situl transport auto).

7. În toate siturile de cercetare conținutul de Pb, Cd și Cu în sol, apă și floră nu a depășit nivelurile maximal admisibile stabilite de normele în vigoare. Rezultatele obținute ne permit să afirmăm că componentele mediului ambiant din siturile cercetate nu sunt poluate cu aceste metale.

Bibliografie:

- ADAMS, M.L. et al. Lead and cadmium as contaminants in UK wheat and barley. In: *HGCA conference: 2000, Crop management into the Millennium*, p.10-20.
- ADRIANO, D. Trace elements in Terrestrial Environments. In: *Biogeochemistry, Bioavailability and Risk of Metals*. Second edition, Springer, 2001. 867 p.
- BEGU, A. *Ecobiocindicația: premise și aplicare*. Chișinău, 2011. 165 p.
- BERGKVIST, B., FOLKENSON, L., BERGREN, D. Fluxes of Cu, Zn, Pb, Cd, Cr, and Ni in temperate forest ecosystems-a literature review. In: *Water, Air, Soil Pollution*, 1989, no.47, p.217-286.
- CHURCH, T., SCUDLARK, J. Trace elements in precipitation at the middle Atlantic coast: A successful record since 1982. In: *The deposition and fate of trace metals in our environment*, 1992, p. 45-56.
- EPA Method 3050B. *Acid digestion of sediments, sludges and soil*.
- EMEP/CCC-Report 4/2013. *Heavy metals and POP measurements, 2011*. Norwegian Institute for Air Research PO Box 100, NO-2027, Kjeller, Norway, 2013. 136 p.

8. FAIRBROTHER, A. Framework for Metal Risk Assessment. In: *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2007, no.68, p.145-227.
9. GOJI, G. *Cercetări privind contaminarea cu metale grele a unor produse forestiere nelemnoase de importanță sanogenă și economică din jurul orașului Copșa Mică*: Rezumatul tezei de doctorat. Brașov, 2012. 52 p.
10. HG Nr. 890 din 12.11.2013, pentru aprobarea Regulamentului cu privire la cerințele de calitate a mediului pentru apele de suprafață. În: *Monitorul Oficial al Republicii Moldova*, 2013, nr.262-267 art.1006.
11. IORDACHE, V. *Ecotoxicologia metalelor grele în lunca Dunării*. Docendi, 2008, p.20-21.
12. IORDACHE, V., ION, S., POHOAȚĂ, A. Integrated modeling of metals biogeochemistry: potential and limits. In: *Chemie der Erde*, 2009, no.69, p.125-169.
13. JĂGĂU, Gh. ș.a. Procese de poluare a solurilor cu metale grele și radionuclizi în cadrul landşaftului spațiului Nistru și Prut. În: *Factori și procese pedogenetice din situl temperată*. Știința Nouă, 2005, p.145-146.
14. KLOKE, A. *Richtwerte '80 Orientierungsdaten für tolerierbare Gesamtgehalte einiger Elemente in Kulturböden*, Mitt. VDULFA, H1-3, 1980, p.9-11.
15. LĂCĂTUȘU, R. *Noi date privitoare la abundența generală a metalelor grele în soluri*, 2008. 154 p.
16. MUSTEA, M., PIGOVICI, M. Protecția aerului atmosferic. În: *Anuarul IES – 2011 „Protecția mediului în Republica Moldova”*. Inspectoratul Ecologic de Stat, Chișinău, 2012, p.35-52.
17. MUSTEA, M. ș.a. Protecția aerului atmosferic. În: *Anuarul IES – 2010 „Protecția mediului în Republica Moldova”/IES*. Chișinău: Sirius, 2011, p.16-36.
18. Regulamentul (CE) nr.1881/2006 al Comisiei din 19 decembrie 2006 de stabilire a nivelurilor maxime pentru anumiți contaminanți din produsele alimentare (JO L 364, 20.12.2006, p.5).
19. SCHULTE, A. et al. Entwicklung der Niederschlags-Deposition von Schwermetallen in West-Deutschland. Blei und Cadmium. In: *Bodenk*, 1996, no.159, p.377-383.
20. SM SR ISO 11047-2006. Calitatea solului. Determinarea cadmiului, cromului, cobaltului, cuprului, plumbului, manganului, nichelului și zincului din extracte din apă regală. Metode prin spectrometrie de absorbție atomică în flacăra și cu atomizare electrotermică.
21. SM SR EN 14084-2006. Produse alimentare. Determinarea microelementelor. Determinarea plumbului, cadmiului, zincului, cuprului și fierului prin spectrometrie de absorbție atomică (SAA) după digestie cu microunde. Standard Moldovean, Chișinău, 2006.
22. TĂRÎȚĂ, A. *Distribuirea substanțelor organohalogenate și a metalelor grele prioritare în solurile Republicii Moldova*: Autoreferatul tezei de doctor în științe biologice. Chișinău, 1998. 28 p.
23. КИРИЛЮК, В. *Микроэлементы в компонентах биосферы Молдовы*. Кишинэу, Pontos, 2006. 156 с.
24. *Методические указания по определению тяжелых металлов в почвах сельхозугодий и продукции растениеводства*, 1992.
25. НАЗАРОВА, Н.П. Аккумуляция токсикантов в организме пчел и в мёде в условиях экологически кризисных районов Республики Татарстан. В: *Живые и биокостные системы*, №8. ISSN 2308-9709. <http://www.jbks.ru/assets/files/content/2014/issue8/article-1.pdf> (Accesat: 14.02.2013).
26. ПЛОХИНСКИЙ, Н.А. *Руководство по биометрии для зоотехников*. Москва: Колос, 1969. 256 с.
27. СанПиН 42-123-4089-86 Предельно допустимые концентрации тяжелых металлов и мышьяка в продовольственном сырье и пищевых продуктах. норматив.про.

Prezentat la 10.11.2015