

Proiect de cercetare științifică

**Eliminarea compușilor toxici (pesticide, metale grele etc.) din
soluri
prin fitoremediere**

Proiectul de cercetare științifică

Eliminarea compușilor toxici (pesticide, metale grele etc.) din soluri prin fitoremediere

1. Contextul științific și stadiul cunoașterii

Fitoremedierea se referă la bioremedierea componentelor de mediu cu ajutorul plantelor și implică utilizarea plantelor verzi pentru decontaminarea solurilor, apelor și aerului. Fitoremedierea este o tehnologie de eliminare a unor poluanți din mediu care poate fi aplicată atât poluanților organici (pesticide, bifenili policlorurați, hidrocarburi aromatice policiclice), cât și poluanților anorganici (în special metale grele, izotopi radioactivi) prezenți în sol, apă sau aer [1]. Prin urmare, termenul de fitoremediere se referă la o colecție diversificată de tehnologii bazate pe plante, care utilizează fie plante naturale, fie plante modificate genetic, pentru a curăța mediile contaminate. Procesul de fitoremediere folosește specii verzi (de exemplu, *Thlaspi caerulescens*, *Brassica juncea*, *Helianthus annuus*) și specii lemnoase (de exemplu, *Salix spp*, *Populus spp*), deoarece acestea pot îndepărta, absorbi sau face inofensivi diverși contaminanți din mediu, dintre cei enumerați mai sus, din sol sau apă, datorită capacității lor de transport și de acumulare a contaminanților. În plus, fitoremedierea face posibilă evitarea excavării siturilor contaminate, reduce riscul de dispersare a contaminanților și este aplicabilă pentru decontaminarea siturilor cu mai multe categorii de poluanți [13, 20].

Ideea utilizării plantelor pentru extragerea metalelor din solul contaminat a fost reintrodusă și dezvoltată de Utsunomyia (1980) și Chaney (1983). Primul studiu de teren pe fitoextracție Zn și Cd a fost realizat de Baker (1991) [2]. Literatura de specialitate arată faptul că mecanismele și eficiența ale fitoremedierii depind de mai mulți factori cum ar fi: natura contaminantului, biodisponibilitatea acestuia, proprietățile solului, speciile de plante cu rol de acumulator. Unele plante care cresc pe soluri metalifere au dezvoltat abilitatea de a acumula cantități masive de metale indigene în țesuturile lor, fără simptome de toxicitate.

Plantele considerate mai eficiente în procesele de fitoremediere sunt așa-numitele "hiperacumulatoare". Aceste plante pot tolera și acumula metalele prezente în sol, dar au o

producție redusă de biomasă. Eficiența de extracție a poluanților depinde, de asemenea, de biomasa produsă de plantă: o biomasă mare este capabilă să absoarbă o cantitate mare de poluanți, dar va necesita mai multe recolte pentru a elimina plantele. În consecință, numărul recoltelor va determina costul total al întregii operațiuni, inclusiv eliminarea, incinerarea biomasei [13].

2. Mecanisme de fitoremediere

În funcție de contaminanți, condițiile de amplasare, gradul de remediere necesar și tipurile de plante, fitoremedierea poate fi utilizată pentru izolare (fitoimobilizarea și fitostabilizarea) sau pentru eliminare (fitoextracție și fitovolatilizare) [2]. Mai multe mecanisme sunt implicate în fitoremediere, între se pot număra următoarele:

Fitoextracția - tehnică ce implică întregul organism al plantei în procesul de preluare a contaminanților din sol; plantele hiperacumulatoare absorb metalele din sol prin sistemul radicular și le translocă în părțile recoltabile, fiind astfel posibilă recuperarea metalelor din părțile recoltate ale plantelor. Procesul de fitoextracție este întâlnit în cazul eliminării metalelor grele, radionuclizilor și a unor compuși organici care sunt rezistenți la metabolismul plantelor, prin absorbția și translocarea unor astfel de compuși din sol prin țesutul vegetal într-o formă recuperabilă. O astfel de hiperacumulare este posibilă numai atunci când plantele cresc energetic și produc peste 3 t de substanță uscată per hectar, capabile să acumuleze concentrații mari de contaminanți ($> 1000 \text{ mg / kg}$) [3 – 5].

Plantele adecvate pentru fitoextracția ar trebui să aibă, în mod ideal, următoarele caracteristici [15]:

- (a) Rata de creștere ridicată.
- (b) Producția mare de biomasă ce crește deasupra solului.
- (c) Sistem radicular foarte distribuit și foarte ramificat.
- (d) Capacitate mare de acumulare a metalelor grele țintă din sol.
- (e) Capacitate de translocare a metalelor grele acumulate de la rădăcini la lăstari.
- (f) Toleranța la efectele toxice ale metalelor grele țintă.
- (g) Adaptare bună la condițiile de mediu și climatice predominante.
- (h) Rezistența la agenți patogeni și dăunători.
- (i) Cultivare ușoară și recoltare.
- (j) Repulsia la erbivore pentru a evita contaminarea lanțului alimentar. [15]

Fitostabilizarea – folosește anumite specii de plante pentru a imobiliza contaminanții în sol, prin absorbție și acumulare prin rădăcini, adsorbție pe rădăcini sau precipitare în zona rădăcinii și stabilizarea fizică a solurilor. Acest proces reduce mobilitatea contaminanților și previne migrarea către apele subterane sau aer. Acest lucru poate restabili o acoperire vegetativă în locuri unde vegetația naturală lipsește datorită concentrațiilor mari de metale [2].

Fitoextracția se bazează pe mecanismul de "hiperacumulare", în timp ce *fitostabilizarea* se bazează pe mecanismul de complexare a suprafeței, iar ultima este implicată în fenomenul de sorbție a metalului. Tehnica de fitostabilizare poate fi definită ca stabilirea unei acoperiri vegetative a speciilor lemnoase pe solurile contaminate pentru a minimiza mobilitatea metalelor grele în solurile poluate. În acest proces, rădăcinile plantelor și interacțiunea microbiană pot imobiliza contaminarea organică și anorganică care le leagă de particulele solului din rizosferă. Astfel, poluanții devin mai puțin biodisponibili, iar expunerea animalelor, a faunei sălbatice și a ființelor umane este redusă. Atât fitoextracția, cât și fitostabilizarea sunt una dintre puținele tehnici alternative și economice fezabile pentru remedierea solurilor poluate cu metale [3].

Fitodegradarea (cunoscută sub numele de fitotransformare) reprezintă degradarea moleculelor organice complexe în molecule simple și încorporarea acestor molecule în țesuturile plantelor. În acest caz se produce degradarea contaminanților preluați de plante prin procese metabolice din interiorul plantei, sau distrugerea contaminanților în exteriorul plantei, prin efectul unor compuși sau a enzimelor produse de unele plante. Mecanismul principal este absorbția și metabolizarea plantelor care determină degradarea în plante. În plus, degradarea poate să apară în afara plantei, datorită eliberării compușilor care provoacă transformarea [5].

Fitovolatilizarea - în acest proces, plantele absorb contaminanții din sol, îi transformă în forme volatile și îi elimină prin transpirație, prin organele lor aeriene. Fitovolatilizarea a fost utilizată pentru contaminanți cum ar fi mercurul (Hg), substanțele chimice anorganice care au forme volatile, cum ar fi seleniul (Se) și arsenul (As), precum și compușii organici volatili (VOC), de exemplu, tricloroetena. Avantajul fitovolatilizării este că unele substanțe sau elemente, ca de exemplu ionul mercuric, pot fi transformate în substanțe mai puțin toxice [24].

Rizodegradarea – absorbția, concentrarea și precipitarea metalelor grele de către rădăcinile plantelor, are loc în porțiunea de sol care înconjoară rădăcinile plantelor. Substanțele naturale eliberate de rădăcinile plantelor servesc drept substrat pentru microorganismele prezente în rizosferă, accelerând astfel degradarea contaminanților. Rădăcinile plantelor afânează solul, lăsând loc pentru transportul apei și aerare [2].

Fitodesalinizarea - este o tehnică recent raportată în literatură și considerată emergentă. Ea se referă la utilizarea plantelor halofite pentru îndepărtarea sărurilor din solurile afectate, pentru a le permite să susțină creșterea normală a plantelor. Plantele halofite sunt mai bine adaptate în mod natural pentru a face față metalelor grele în comparație cu plantele glicofite. Potrivit unei estimări, două halofite, *Suaeda maritima* și *Sesuvium portulacastrum*, ar putea îndepărta 504 și, respectiv, 474 kg de clorură de sodiu de la 1 ha de sol salin într-o perioadă de 4 luni. Prin urmare, *S. maritima* și *S. portulacastrum* pot fi utilizate cu succes pentru a acumula NaCl din soluri foarte salin. Un alt studiu a arătat acumularea a aproximativ 1 t ha⁻¹ de ioni de Na⁺ în biomasa de suprafață a halofitului *S. portulacastrum*, cultivat pe un sol salin. Scăderea salinității solului a redus semnificativ efectele negative asupra creșterii culturii de test glicofite, *Hordeum vulgare* [15].

3. Fitoremedierea contaminanților organici

Poluanții organici sunt eliberați în mediu prin scurgere (combustibil, solvenți), activități militare (explozivi, arme chimice), agricultură (pesticide, erbicide), industrie (chimică, petrochimică), tratarea lemnului etc. Spre deosebire de poluanții anorganici, poluanții organici pot fi degradați la intermediari stabili sau chiar mineralizați la compuși anorganici (de exemplu CO₂, H₂O, N₂, Cl₂) de unele plante și enzimele asociate acestora. Acest proces se numește fitodegradare [10].

Degradarea contaminanților organici poate fi realizată prin fitoremediere datorită unei combinații de mecanisme care includ degradarea microbiană promovată de plante, absorbția și acumularea de plante, fitovolatilizarea și fitodegradarea. Contaminanții organici sunt fie degradați în rizosferă (rizodegradare) prin exudații de rădăcină, adică enzime care catalizează degradarea contaminanților la molecule organice simple, fie prin acțiunea microbilor în rizosferă. Activitatea microbiană în rizosferă este amplificată de exudatele rădăcinii, astfel încât combinarea plantei crescătoare cu microflora creează un mediu în rizosferă adecvat pentru degradarea contaminanților. Plantele pot, de asemenea, prelua contaminanții organici și apoi vor fi degradați la molecule mai simple prin transformarea enzimatică în țesuturile plantei (fitodegradarea) [9].

Termenul de fitoremediere a fost folosit pentru prima oară în anii 1980, dar expansiunea sa rapidă în remedierea contaminanților organici a început la sfârșitul secolului trecut. Compușii cu greutate moleculară scăzută, cum ar fi unele pesticide, pot fi transportate prin membranele plantelor și eliminate din sol. Acestea pot fi eliberate prin frunze prin

procese de evapotranspirație (fitovolatilizare). Componentele nevolatile pot fi degradate (fitodegradare) sau devin netoxice prin modificări enzimatică și sechestrare în plantă (fitoextracție) sau sunt degradate de microorganismele prezente în rizosferă (rizodegradare). Compușii izolați în plante pot fi îndepărtați cu biomasa pentru incinerare. Activitatea plantelor depinde de mediul care urmează a fi recuperat, de tipul de plantă folosită și de proprietățile contaminantului [18].

Unele plante s-au dovedit capabile a absorbi poluanții organici din solul contaminat prin masa rădăcinii și cuticula frunzei, poluanți care pot fi translocați în alte părți ale plantei pentru degradare enzimatică sau depozitare. Absorbția pesticidelor de către plante depinde de proprietățile fizico-chimice ale compușilor, modul de aplicare, tipul de sol, factorii climatici și speciile de plante. Compușii absorbiți prin rădăcinile plantelor pot fi translocați în alte părți prin xilem. Permeabilitatea de la rădăcini de plante la xilem este, totuși, optimă pentru acei compuși care sunt doar puțin hidrofobi. Compușii hidrofilii, pe de altă parte, au o absorbție limitată prin cuticule cerate ale frunzelor. Activitatea microbiană în rizosferă joacă, de asemenea, un rol crucial în transformarea substanțelor chimice poluante, care pot ajuta la absorbția rădăcinii și la degradarea ulterioară în plante. Prin urmare, transformările microbiene din rizosferă trebuie considerate o componentă integrală a fitoremedierii [17,19].

O serie de studii au încercat să determine absorbția și translocarea pesticidelor persistente în plante. De exemplu, s-a raportat că răsadurile de rapiță cultivate din semințe tratate cu lindan (γ -HCH) sau plantele de porumb cultivate în sol tratat cu lindan au absorbit și au translocat pesticidul. Pentru pesticidele semi-volatile, forma de aplicare joacă, de asemenea, un rol esențial în preluarea de către plante. Aplicarea ^{14}C -lindanului împreună cu substanțele nutritive pentru plantele de cafea a dus la absorbția și acumularea pesticidelor în rădăcinile plantelor. În comparație cu aceasta, aproape 90% din pesticid a fost pierdut din cauza volatilizării atunci când a fost aplicat pe frunzele plantelor de cafea în ghiveci [19,21]. Există diferențe semnificative în toleranța plantelor la pesticide. Un studiu efectuat de Morillo și Villaverde [18] a arătat că absorbția DDE (un insecticid organoclorurat) a fost specifică pentru anumite subspecii. Familia Cucurbitaceae a realizat o absorbție semnificativ mai mare; de exemplu, în acest caz s-au observat mecanisme specifice de absorbție pentru pestiicul dieldrin. De asemenea s-a observat că floarea-soarelui prezintă cea mai mare capacitate de fitoextracție a endosulfanului în comparație cu tomatele, soia sau lucerna. Cu toate acestea, în cazul solurilor poluate cu DDT (pesticid organoclorurat), plantele de tomate par a fi cei mai potriviți candidați pentru fitoremediere [20].

Fitoremedierea pesticidelor este afectată de o serie de factori. Biodisponibilitatea lor scăzută în sol poate limita succesul acestei tehnologii. Pentru a crește capacitatea pesticidelor de a fi transferate din sol la plante, unii dintre acizii organici cu greutate moleculară scăzută naturală excretați prin rădăcini au fost utilizați pentru a îmbunătăți fitoremedierea; un studiu a arătat că mai mulți acizi organici au crescut desorbția DDE-ului (Diclorodifenildicloroetilena). S-au studiat de asemenea, efectele acizilor citric și oxalic excretați în rădăcinii de plante asupra desorbției DDT-ului (diclordifenitricloretan) în soluri. Acești acizi organici naturali modifică legăturile organominerale care perturbă structura solului și conduc la eliberarea metalelor și a fracțiunilor carbonului organic în faza apoasă. Pesticidele sunt de obicei complexate cu această fracțiune de carbon organic și, prin urmare, desorbția lor a fost sporită. De asemenea, agenții tensioactivi pot spori desorbția pesticidelor din sol pentru a fi degradate [18].

Studiile au arătat o translocare substanțială a epoxidului heptacloric, o translocare mai mică a T-chlordanului, dar nici o translocare a dieldrinei în speciile de furaje din pășunile de pe sol contaminat cu reziduuri de pesticide reziduale. Reziduurile de dieldrin, lindan, DDT și DDE, absorbite din sol contaminat cu pesticide s-au acumulat în principal în rădăcini de iarbă *Lolium perenne*, în timp ce numai urme au fost detectate în lăstari. În mod similar, reziduurile de DDT și aldrin absorbite din sol contaminat de tuberculii de cartofi dulci au fost concentrați în coajă. Un studiu efectuat de Chaudhry și colab. [19] a arătat că în 12 culturi de plante alimentare testate s-au acumulat reziduuri de clordan, din sol în țesuturile rădăcinii, care, de asemenea, au fost translocate în țesuturile aeriene. Reziduurile de clordan au fost detectabile în țesuturile rădăcinoase comestibile din morcov, sfeclă și cartofi, precum și în țesuturile aeriene comestibile din spanac, salată, păpădie și dovlecei, cantități mici în porțiunile comestibile în vânată, dar nu în părțile comestibile din roșii, ardei și porumb [19].

Ca un progres recent în fitoremediere, în ultimul deceniu s-au dezvoltat plante transgenice care au enzime specifice de degradare a pesticidelor. Asa-zisele noi gene implicate în metabolismul, absorbția sau transportul poluanților specifici în plantele transgenice permit depășirea unora dintre dezavantajele fitoremedierii, cum ar fi concentrațiile mari de pesticide sau eliminarea plantelor care acumulează poluanți. Odată ce pesticidele sunt degradate de plante transgenice specifice unor metaboliți netoxici sau complet mineralizați, plantele pot fi eliminate în siguranță. Deși aplicațiile pe teren nu au fost încă reglementate din cauza posibilelor lor impacturi asupra mediului și biodiversității, în viitorul apropiat, această strategie s-ar putea bucura de o atenție sporită [18].

Majoritatea produselor de transformare a pesticidelor din plante nu sunt destinate excreției, ci rămân în țesuturile de plante fie în forme solubile conjugate, fie în forme legate insolubile. Deși mineralizarea (descompunerea completă) a pesticidelor este punctul final dorit în fitoremedierea, de obicei câteva reacții de transformare sunt suficiente pentru ca substanța organică să-și schimbe drastic activitatea biologică.

Trei tipuri principale de reacții conduc la transformarea pesticidelor în plante [19]:

1. Degradative, cum ar fi oxidarea, hidroliza
2. Sinteze, de ex. conjugări
3. Rearanjare (formarea de epoxizi).

4. Fitoremedierea metalelor grele

Timul de remanență al metalelor în sol poate fi de ordinul miilor de ani, astfel încât sunt necesare noi abordări tehnologice pentru a elimina excesul de metale toxice din mediu. Remedierea solurilor contaminate cu metale grele este una dintre cele mai dificile sarcini pentru ingineria mediului. Tehnicile utilizate în prezent sunt în principal decontaminarea *in situ* utilizând metode fizico-chimice de extracție, care sunt foarte scumpe. În plus, acestea distrug structura solului și îl lasă biologic inactiv. Metodele disponibile în prezent nu sunt satisfăcătoare pentru decontaminarea unor suprafețe mari, destinate agriculturii. De aceea, sunt necesare tehnici performante pentru decontaminarea solurilor pe suprafețe mari, care sunt moderat poluate și în care fertilitatea solului poate fi grav afectată [6].

Cele mai frecvent menționate metale grele sunt cadmiul (Cd), cobaltul (Co), cromul (Cr), cuprul (Cu), manganul (Mn), molibdenul (Mo), nichelul (Ni), plumbul (Pb), zincul (Zn). Acești contaminanți nu pot fi degradați în mediu, spre deosebire de moleculele organice [26].

Nivelul toxic al expunerii plantelor la metale grele activează o gamă largă de modificări fiziologice și metabolice. Răspunsul toxic fluctuează între diferite metale grele deoarece posedă diferite locuri de acțiune în plante. Declinul creșterii plantelor, precum și necroza frunzelor, scăderea vitezei de germinare a semințelor, pierderea aparatului fotosintetic sunt cele mai frecvente dovezi vizuale ale stresului creat de metale grele. Existența metalelor grele induce modificări structurale, biochimice și moleculare în țesuturile și celulele plantelor. În plus, metalele grele interferează cu absorbția, transportul, transpirația, metabolismul nutrienților și influențează absorbția metalelor esențiale. Studiile anterioare au demonstrat că prezența Pb influențează în mare măsură absorbția nutrienților de către plante [8].

O varietate de metale diferite pot fi preluate de hiperacumulatori naturali. Metalele cele mai ușor biodisponibile sunt Cd, Ni, Zn, As, Se și Cu, în timp ce Co, Mn, Fe, Pb, Cr și U sunt în general considerate a nu fi foarte biodisponibile, dar toate sunt susceptibile pentru fitoremedierea într-o anumită măsură: Pb poate fi preluat de anumite plante, dar disponibilitatea acestuia este sporită prin utilizarea chelatorilor; Cr și U sunt cel mai bine remediate prin rizofiltrare [11].

Fitoremedierea metalelor grele în soluri utilizează specii de plante care sunt capabile de absorbția și acumularea de contaminanți în țesuturile vegetale, nu numai în rădăcini, ci mai ales în partea aeriană sau în lăstari. Pentru a îmbunătăți procesul de remediere este important să se utilizeze specii de plante care pot acumula concentrații mari de metale grele cu efecte minore asupra creșterii și dezvoltării lor sau hiperacumulatele. În general, hiperacumulatorii sunt specii de plante care acumulează concentrații de metale grele în lăstari, la rate de 100 de ori mai mari decât plantele non-hiperacumulate, fără un efect negativ semnificativ asupra creșterii și dezvoltării acestora. În literatură, există trei definiții ale speciilor hiperacumulate, care se bazează pe capacitatea de acumulare, factorul de bioacumulare și factorul de translocare a metalelor din plantă [9,10].

În privința capacității de acumulare, plantele hiperacumulate sunt acele specii care pot acumula mai mult de 10.000 mg/kg pentru Zn și Mn, 1000 mg/kg pentru Co, Cu, Ni, As și Se; și 100 mg/kg pentru Cd în lăstarii lor. În ceea ce privește factorul de bioacumulare la hiperacumulatori, raportul dintre concentrația de metal din plantele țesutului și cel din sol este mai mare de 1,0 și poate atinge valori de 50-100. Din punct de vedere al factorului de translocare, hiperacumulatorii sunt acele specii în care concentrația de metal din lăstari este mai mare decât cea găsită în rădăcinile sale. În timpul fitoremedierii solurilor contaminate, hiperacumulatorii sunt capabili să acumuleze o cantitate mare de metale grele deoarece au mecanisme de sechestrare a metalului puternic exprimate și, uneori, cerințe interne mai mari pentru metale specifice. Unele specii pot să mobilizeze și să solubilizeze metale din forme mai puțin solubile decât speciile care nu sunt hiperacumulate. Cu toate acestea, eficiența lor depinde și de tipul de metale grele. De exemplu, diferite metale grele au modele variate de comportament și mobilitate în țesuturile copacilor: Cd, Ni și Zn sunt mai ușor translocate la țesuturile aeriene, în timp ce Pb, Cr și Cu tind să fie immobilizate și ținute în principal în rădăcini [9].

Metalele acumulate în țesuturile de plante nu sunt degradate sau transformate, iar țesuturile vegetale pot necesita recoltare și eliminare adecvată. Biomasa recoltată poate fi incinerată, iar cenușa poate fi depozitată într-un depozit de deșuri. Volumul de cenușă cu

metale grele este mult mai mic decât cel al biomasei vegetale sau a solului contaminat, în plus, costul procesului este mult mai mic decât excavarea și eliminarea solului contaminat într-un depozit de deșeuri. Potrivit unui studiu efectuat de Chirakkara și colab. [9], plantele de salcie pot fi folosite în fito-extracția metalelor grele iar lemnul recoltat poate fi ars pentru a produce bioenergia regenerabilă. Biorecuperarea metalelor din planta recoltată este un alt beneficiu posibil al fitoremedierii pentru îndepărtarea metalelor grele [9]. Atunci este necesară decontaminarea unei arie largi contaminată cu metale grele este necesar un studiu consistent de fitoremediere pentru a determina capacitatea plantei de a remedia solul în condițiile specifice ale locului, înainte de orice implementare la scară largă. Acest lucru se datorează faptului că o plantă care absorbe ușor unul sau mai multe metale într-un anumit areal nu poate funcționa la fel de bine în altul. O plantă hiperacumulatoare propagată în soluri diferite poate acumula diferite metale. Astfel, eficiența unei anumite specii trebuie să fie testată în tipul de sol țintit și sub concentrații similare de contaminanți, înainte de a putea fi implementată la scară largă [9].

Mulți cercetători au explorat în ultimul timp o serie de strategii pentru a face față stresului provocat de metalele grele în plantele sensibile la metale. Rezultatele convingătoare ale multor investigații științifice au fost obținute cu privire la rolul acidului salicilic în protecția plantelor împotriva stresului metalelor grele. Într-un studiu s-a dedus că pretratarea cu acid salicilic a semințelor de orez la 0,1 mM timp de 24 ore a îmbunătățit semnificativ parametrii de germinare a semințelor și creșterea răsadului în mediu de creștere conținând Cd. S-a arătat de asemenea că aplicarea exogenă a acidului salicilic a atenuat în mod semnificativ efectele negative ale Cd asupra conținutului de clorofilă, nivelurilor de prolină și conținutului relativ de apă al frunzelor de porumb. Prin urmare, pretratarea cu acid salicilic împreună cu fitoremedierea asistată de chimicale poate atenua efectele toxice ale metalelor grele asupra plantelor de extragere a metalelor, având ca rezultat creșterea producției de biomasă și a potențialului de recoltare a metalelor grele [27].

Dintre metodele prezentate mai sus, pentru remedierea solurilor poluate cu metale grele se pot aplica numai fitoextracția și fitostabilizarea. Fitoextracția este o fitotehnologie dezvoltată pentru extracția metalelor grele din solurile poluate, care a primit o atenție deosebită datorită caracteristicilor sale: costuri mai reduse, noninvazivă. Tehnologia se bazează pe capacitatea unor plante de a extrage din sol cantități mari de metale. Hiperacumulatorii sunt plante care au capacitatea de a acumula, transloca și rezista la concentrații mari de metale de-a lungul unui ciclu complet de creștere. De exemplu, *Thlaspi caerulescens* a fost identificat ca fiind un hiperacumulator pentru Zn și Cu. Fitostabilizarea

este tehnica ce poate fi folosită pentru a restabili covorul vegetal în locurile unde vegetația naturală lipsește datorită concentrațiilor mari de metale grele în orizontul de suprafață ori datorită degradărilor fizice a materialelor de suprafață. Speciile tolerante pot fi folosite pentru restaurarea vegetației locului, scăzând totodată potențialul de migrare a contaminanților [4]. Fitostabilizarea este o fitotehnologie alternativă pentru solul contaminat cu metale grele, care se bazează pe modificările chimice din rizosferă, care provoacă precipitarea și imobilizarea metalelor grele și le fac mai puțin biodisponibile. Fitostabilizarea este deosebit de atractivă pentru imobilizarea metalelor grele în fostele zone miniere. Mai multe specii, cum ar fi plantele *Erica andevalensis* și *Erica australis*, cresc în mod natural în locații puternic contaminate și sunt adecvate pentru fitostabilizarea siturilor poluate în zonele miniere abandonate [9].

Plantele iau metale grele din soluția solului în rădăcinile lor. După intrarea în rădăcini, ionii de metale grele pot fi depozitați în rădăcini sau translocați la lăstari, în principal prin vase de xilem, unde sunt depuse în cea mai mare parte în vacuole. Vacuolele sunt organele celulare cu activități metabolice scăzute. Sechestrarea metalelor grele în vacuole este una din modalitățile de a elimina excesul de ioni metalici din citozol și poate reduce interacțiunile lor cu procesele metabolice celulare. Întregul mecanism de fitoextracție a metalelor grele are cinci faze fundamentale: mobilizarea metalelor grele în sol, absorbția ionilor metalici de către rădăcinile plantelor, translocarea metalelor acumulate de la rădăcini la țesuturile aeriene, sechestrarea ionilor metalici în țesuturile vegetale și toleranța metalică. Toleranța față de toxicitatea metalelor este o condiție esențială pentru acumularea acestora și, prin urmare, pentru fitoremediere. Mecanismele care reglementează toleranța la metale grele în celulele plantelor sunt legarea de peretele celular, transportul activ al ionilor în vacuole și chelarea prin inducerea peptidelor care leagă metalul și formarea de complexe metalice [15].

Aproximativ 45 de familii de plante sunt cunoscute pentru hiperacumularea metalelor grele toxice. Din cele 45 de familii, *Scrophulariaceae*, *Lamiaceae*, *Fabaceae*, *Asteraceae*, *Euphorbiaceae* și *Brassicaceae* sunt utilizate frecvent pentru fitoremediere. Plantele care sunt eficiente în acumularea de cantități mai mari de metale grele includ *Alyssum bertolonii* și *Thlaspi caerulescens*. Concentrațiile crescute de metale grele precum Zn, Ni și Cd sunt cel mai bine acumulate de *Thlaspi caerulescens*. Această plantă are potențialul de a acumula 0,3-1020 mg kg⁻¹ de Cd și 500-52 000 mg kg⁻¹ de Zn. Și copacii sunt preferați pentru fitoremedierea datorită sistemului lor radicular extins și a biomasei mai mari; cu toate acestea, copacii au o perioadă mai mare de timp pentru a acumula metale chiar și în cantități minime.

Această problemă ar putea fi rezolvată prin înlocuirea copacilor cu unele plante cu creștere rapidă [23].

Până în prezent au fost identificate 721 de specii de plante ca hiperacumulatoare metalice. Așa cum a mai fost specificat, aceste plante tolerează concentrații ridicate de metale grele, cresc bine în solurile metalifere și posedă capacități distincte de a absorbi eficient ioni metalici din sol, de a transloca metalele de la rădăcini la lăstari, de a detoxifia și de a sechestra metalele în țesuturile frunzelor. De exemplu, *Sebertia acuminata* este un arbore hiperaccumulator de Ni, capabil să acumuleze Ni în latexul său până la 26% masa uscată. Tutunul (*Nicotiana tabacum* L.) este un hiperaccumulator Cd. *Arabidopsis halleri*, *Thlaspi goingingense* și *Sedum alfredii* sunt hipoaccumulators de Zn, iar *A. halleri*, *S. alfredii*, *Thlaspi caerulescens* și *Thymus praecox* sunt atât hiperaccumulators de Cd cât și Zn [12]. Hiperaccumulatorii identificați sunt în mod tipic selectivi pe metale, dar limitați la habitatele lor native și au un sistem de rădăcini puțin adânci, o viteză lentă de creștere și un randament scăzut al biomasei. Mai mult, fitoacumularea metalelor grele este corelată cu concentrația disponibilă în sol. În cazul recoltărilor succesive, metalele grele demonstrează scăderi liniare sau chiar logaritmice ale concentrației biodisponibile în sol și astfel și în cantitatea fitoextrasă. În ultimii ani, au fost explorate plantele cu creștere rapidă, cum ar fi muștar indian (*Brassica juncea*), arbuști de salcie (*Salix spp.*) și plop hibrid (*Populus spp.*) pentru fitoextracția metalelor grele. Aceste plante, deși nu sunt hiperaccumulatoare metalice, au un randament semnificativ mai mare al biomasei aeriene și demonstrează o capacitate de extracție globală comparabilă [12].

O tehnică alternativă este fitostabilizarea prin care metalele grele sunt imobilizate în sol de către plante prin absorbția radacinilor, complexarea / precipitarea exsudatului, reducerea rizosferei și stabilizarea solului. Plantele de fitostabilizare sunt tolerante la metale grele, au o producție de biomasă rădăcinoasă mare și doar translocă metalele grele absorbite de la rădăcini la țesuturile supraterane. Plantele *Agrostis tenuis*, *Festuca rubra* L., *Gentiana pennelliana*, *Hyparrhenia hirta*, *Zygophyllum fabago*, *Vossia cuspidate* sunt candidați excelenți pentru fitostabilizarea solurilor contaminate cu Pb, Zn, Cr și Cu. Fitostabilizarea s-a dovedit a fi eficientă pentru reducerea mobilității Pb, As, Cd, Cr, Cu și Zn în solurile contaminate și stabilizarea siturilor metalifere perturbate prin revegetare eficientă. Ea servește ca o strategie intermediară pentru atenuarea riscurilor ecologice ale siturilor contaminate, în special pentru zonele care nu au vegetație naturală din cauza concentrațiilor mari de metale. Tehnica, cu toate acestea, nu este aplicabilă în locurile extrem de contaminate în care creșterea și supraviețuirea plantelor sunt abia posibile. Frecvent în practică, tehnica este

folosită în combinație cu stabilizarea chimică pentru a restabili siturile miniere abandonate. Modificările chimice (de exemplu, var, fosfați, compost) adăugate în sol reduc biodisponibilitatea și biotoxicitatea metalelor grele inerente, oferind un mediu mai bun pentru stabilirea plantelor de fitostabilizare [12].

Plantele pot controla biodisponibilitatea metalelor/metaloidelor în rizosfera lor prin mecanisme de absorbție, proprietățile sistemului lor de rădăcină și activitățile radiculare. Abilitatea unică a plantelor hiperacumulatoare de a prelua cantități excesive de metale sau metaloide a fost legată de sistemele de transport cu afinitate ridicată pe membranele plasmatică ale țesuturilor rădăcinii. O altă trăsătură unică prezentată pentru hiperacumulatorul Cd și Zn, *Thlaspi caerulescens* se referă la proliferarea preferențială a rădăcinilor în paturi de sol bogate în metale. S-a arătat, de asemenea, că plantele hiperacumulare (*T. caerulescens* și *T. goingense*) dezvoltă un sistem dens de rădăcini, cu o proporție mare de rădăcini fine, care pot contribui, de asemenea, la creșterea absorbției metalelor [7].

Activitățile rădăcinilor plantelor care pot crește solubilitatea metalelor / metaloidelor și pot schimba speciile includ acidifierea /alcalinizarea, modificarea potențialului redox, exudarea chelantului metalic și a liganzilor organici care concurează cu specii anionice pentru siturile de legare. În solurile anaerobe, plantele umede, cum ar fi cattailul (*Typha latifolia*) și trestia comună (*Phragmites australis*), pot elibera oxigen în rizosferă și pot crește potențialul redox. Aceasta induce formarea plăcii de fier feric și sorpția și imobilizarea ulterioară a metalelor (de exemplu, Zinc) și metaloidelor (de exemplu, Arsen) [7].

Potențialul fitoextractor al unei specii de plante este determinat în principal de doi factori cheie: concentrarea metalelor și dispersarea biomasei. Au fost testate două abordări diferite pentru fitoextracția metalelor grele:

(1) Utilizarea hiperacumulatorilor care produc o cantitate relativ mai mică de biomasă deasupra solului, dar acumulează în mai mare măsură metalele grele țintă,

(2) Aplicarea altor plante, (cum ar fi *Brassica juncea*), care acumulează metale grele țintă într-o măsură mai mică, dar produc biomasă mai mult deasupra solului, astfel încât acumularea globală este comparabilă cu cea a hiperacumulatorilor datorită producției de mai multă biomasă.

Astfel, hiperacumularea și hipertoleranța sunt mai importante în fitoremediere decât biomasa bogată. Utilizarea hiperacumulatoarelor va duce la obținerea unei biomase bogate în metale și cu un volum redus, care este economic și ușor de manevrat atât în cazul recuperării metalelor, cât și al eliminării în siguranță. Pe de altă parte, utilizarea de non-hiperacumulatori va da naștere unei biomase cu volum mare de metal, care va fi neeconomică pentru procesarea

recuperării metalelor și, de asemenea, costisitoare pentru a dispune în condiții de siguranță [15].

5. Biodisponibilitatea metalelor grele în sol și fitoextracția indusă

Compoziția chimică și proprietățile de sorbție ale solului influențează mobilitatea și biodisponibilitatea metalelor. Biodisponibilitatea metalelor grele în sol este un factor critic care afectează eficiența fitoextracției metalelor grele țintă. Biodisponibilitatea scăzută este un factor major de limitare pentru fitoextracția contaminanților, cum ar fi Pb. În general, doar o fracțiune de metal din sol este biodisponibilă pentru preluarea de către plante. În ceea ce privește biodisponibilitatea metalelor grele/metaloidelor în sol, pot exista trei categorii: ușor biodisponibile (Cd, Ni, Zn, As, Se, Cu); moderat biodisponibil (Co, Mn, Fe) și puțin biodisponibil (Pb, Cr, U). Cu toate acestea, plantele au dezvoltat anumite mecanisme de solubilizare a metalelor grele în sol. Rădăcinile plantelor secretă substanțe mobilizatoare de metal în rizosferă, numite fitosiderofore. Secreția ionilor H^+ prin rădăcini poate să aciduleze rizosfera și să crească dizolvarea metalelor. Ionii H^+ pot să înlocuiască cationii de metale grele adsorbite din sol. Exudatele din rădăcină pot reduce pH-ul solului rizosferic în general cu una sau două unități față de cel din solul în vrac. pH-ul scăzut al solului crește concentrația metalelor grele în soluție prin promovarea desorbției [15].

În general, plantele care absorb metalele din sol acționează ca un rezervor biodisponibil de metale grele și nutrienți ai acestora. Factori ca pH-ul solului, materia organică, exudații de rădăcină, biomasa microbiană și cationii competitivi afectează disponibilitatea metalelor grele în sol. Un anumit metal greu, odată absorbit de rădăcinile plantelor se poate acumula fie în țesuturile radiculare (fitoimobilizare), fie poate fi translocat în părțile aeriene ale plantei prin intermediul vaselor de xilem. În lăstari, metalele sunt în general acumulate în vacuole (organele celulare cu activitate metabolică scăzută) [27].

Producția anuală de biomasă, și anume greutatea uscată și conținutul de metal net recoltat pe an, sunt de asemenea critice pentru estimarea potențialului de fitoextracție al plantei. De exemplu, *T. caerulea* cultivat pe sol contaminat cu Zn / Cd are capacitatea de a recolta aproximativ 60 kg Zn ha^{-1} și $8,4 \text{ kg Cd ha}^{-1}$. Unele specii de *Thalpi* au potențialul de a hiperacumula mai mult de un metal. Aceste specii cultivate pe soluri contaminate cu Ni pot acumula aproximativ 30.000 ppm Ni din greutatea totală uscată [27].

Fitoextracția metalelor grele poate fi practică în două moduri: naturală și indusă. În cazul fitoextracției naturale sau continue, plantele sunt utilizate pentru îndepărtarea metalelor

grele în condiții naturale, adică, nu se face nicio modificare a solului. În cazul fitoextracției induse sau chelate asistate, în sol se adaugă agenți de chelare cum ar fi EDTA, acid citric, sulf elementar și sulfat de amoniu pentru a crește biodisponibilitatea metalelor grele în sol pentru a fi absorbite de plante. Chelații formează complexe solubile în apă cu metalele grele din sol și ajută la desorbția lor din sol. Biodisponibilitatea metalelor grele poate fi de asemenea mărită prin scăderea pH-ului solului, deoarece sărurile metalice sunt solubile în medii acide mai degrabă decât în medii de bază. Cu toate acestea, aceste tratamente chimice pot provoca probleme secundare de poluare. De exemplu, chelații sintetici EDTA nu sunt biodegradabili și pot să percoleze în apa subterană, ceea ce reprezintă un pericol suplimentar pentru mediul înconjurător. Mai mult, agenții de chelare sintetici pot fi, de asemenea, toxici pentru plante la concentrații ridicate. Prin urmare, o atenție deosebită trebuie acordată atunci când se practică fitoextracția indusă. Cu toate acestea, utilizarea acidului citric ca agent de chelatizare ar putea fi promițătoare deoarece are o origine naturală și este ușor biodegradat în sol. În plus, acidul citric nu este toxic pentru plante și deci creșterea plantelor nu este limitată [15].

Halofitul *Spartinamaritima* a demonstrat o absorbție semnificativă a metalelor grele atunci când a crescut împreună cu acizi organici cu greutate redusă. Aplicarea acidului citric la această specie a crescut absorbția de Zn cu 85%, iar acidul acetic a crescut concentrația de Ni în rădăcini cu 139%. În plus, absorbția cromului a crescut dramatic prin aplicarea acizilor organici cu greutate moleculară mică, cu acid acetic (1032%) și acid malic (770%) având cele mai mari efecte. Adăugarea chelatorilor sintetici pentru facilitarea mobilității și acumulării de metale grele în țesuturile vegetale a fost bine studiată. Chelatorii sintetici, cum ar fi EDTA, EDDS și DTPA pot crește acumularea în lăstari pentru speciile tolerante la metale. Tratamentele cu EDTA au crescut acumularea de Pb de 2,69 ori. Speciile glicopitare, cum ar fi porumbul și plopul, răspund bine la solul modificat cu chelatori, prin creșterea fitoextracției Pb și a mobilizării la frunze. Adăugarea EDTA la solurile contaminate mărește solubilitatea metalelor grele și crește fitoextracția atât în hiperacumulatori metalici, cât și în non-hiperacumulatori. Complexele EDTA-metal persistă de ceva timp, conferind mobilitate metalelor grele chelate, însă solurile modificate cu chelatori puternici și persistenți cum ar fi EDTA prezintă riscuri pentru mediu [26].

Care va fi soarta plantelor după ce vor fi folosite pentru fitoextragerea metalelor grele? Aceasta este una din întrebările importante la care răspunsul se lasă încă așteptat. Astfel de plante după ardere pot fi, fie eliminate ca deșeuri periculoase în siguranță în hale de specialitate, fie în cazul în care sunt fezabile din punct de vedere economic, prelucrate pentru biorecuperarea de metale prețioase și semiprețioase. Biomasa vegetală care conține metale

grele acumulate poate fi arsă pentru a obține energie, iar cenușa rămasă este considerată "bio-minereu". Acest bio-minereu poate fi prelucrat pentru recuperarea sau extragerea metalelor grele [14].

6. Tipuri de plante testate pentru reținerea metalelor grele

Una dintre speciile populare aplicate în fitoextracție este floarea soarelui (*Helianthus annuus*) datorită creșterii sale rapide, a biomasei bogate și a rezultatelor pozitive în remedierea radionuclizilor și a anumitor metale grele [24].

Cantitatea de metale grele din soluția de sol este principalul factor implicat în absorbția metalelor de către plante. *Solanum nigrum* are capacitatea de a acumula anumite metale grele în comparație cu alte plante medicinale. S-a raportat că acidul organic emanat din rădăcinile *S. nigrum*, furnizează liganzi organici care la rândul lor modifică solubilizarea legăturilor de metale grele și a solului. Două specii *Solanum*, adică hiperacumulatorul *S. nigrum* și non-hiperacumulatorul *S. lycopersicum*, au fost comparate pentru capacitatea de absorbție și acumulare a Cd. Diferența dintre ambele specii constă în abilitățile lor de absorbție a Cd, care se explică prin rezultatele obținute prin faptul că pH-ul soluției de sol din *S. nigrum* a fost semnificativ mai mic decât cel al *S. lycopersicum* datorită secrețiilor de acid organic ridicate din *S. nigrum*, care pot fi implicate în cantități mai mari de absorbție a Cd de către această plantă. *Solanum nigrum* poate fi utilizat pentru a remedia solurile contaminate cu metale grele, dar concentrații mai ridicate ale anumitor metale grele sunt toxice pentru această plantă. Combinarea cu diferiți modificatori, cum ar fi microbii, agenții de chelatare și alte practici agricole adecvate, ar putea spori capacitatea de fitoremediere a *S. nigrum* prin modificarea proprietăților solului și a complexării metalelor grele, ceea ce le face mai puțin toxice [16].

Conform unui studiu realizat de Papazoglou și Fernando [17], lăstari de sfeclă de zahăr acumulează mari cantități de Cd și Ni. Capacitatea de translocare a sfeclei de zahăr, acumulând cantități mai mari de Ni și Cd în organele supraterane, este un indicator pozitiv al acestei specii de a acționa ca un fitoremediator. Concentrațiile de Cd și Ni extrase din sol cu DTPA (acid dietilentriaminopentaetic) au variat de la 0,1 până la 225,8 mg Cd kg⁻¹ și de la 0,6 la 75,4 mg Ni kg⁻¹, respectiv; Cd în lăstari a variat de la 0,2 la 172,5 mg kg⁻¹ și în sfeclă de la 0,8 la 76,7 mg kg⁻¹; iar Ni a variat de la 0,0 la 467,8 mg kg⁻¹ în lăstari, și de la 0,0 la 289,7 mg kg⁻¹, la sfeclă. Ambele metale s-au acumulat în țesuturile de sfeclă de zahăr la concentrații care depășesc nivelurile comune propuse, dar au fost cu mult sub criteriul folosit pentru a fi

clasificate ca specie hiperacumulatoare. Cu toate acestea, sfecla de zahăr poate furniza un agent de decontaminare a solului cu costuri reduse, deoarece acumulează metale grele în toate părțile plantei [17]

Descoperirea stufarisului de feriga chinezesc (*Pteris vittata*) a dat provocat cercetări ample privind hiper-acumularea arsenicului și fitoremedierea solurilor contaminate cu arsen. Acest lucru a dus la descoperirea altor hiperacumulatoare de arsen. S-a arătat că *Pteris vittata* acumulează cantități mari de arsen în frunze. Studiile au arătat, de asemenea, că *Pteris vittata* este mai eficientă decât alte hiperacumulatoare de arsenic în fitoremedierea solurilor contaminate cu arsen. Succesul de fitoremediere a solurilor contaminate cu arsen, cu *Pteris vittata* depinde de factori cum ar fi biodisponibilitatea arsenului în sol, potențialul redox, specia de arsen în sol, concentrațiile de fosfați, prezența co-contaminanți, vârsta plantelor, caracteristicile rizosferei și asocierea biologică cu microbii. Este important să se asigure o alimentație adecvată pentru ferigi și să se mărească disponibilitate arsenului în sol pentru a accelera absorbția plantelor și îndepărtarea acestuia de către ferigă. Plantele mai tinere și microbii rezistenți la arsen pot fi, de asemenea, utilizați pentru a crește rata de absorbție și de îndepărtare a arsenului din solul contaminat [22].

7. Poluarea solului cu metale grele

Contaminarea mediului cu metale grele a crescut brusc la începutul secolului XX, ca urmare a revoluției industriale și a creșterii populației excesive, reprezentând probleme majore de mediu și de sănătate umană la nivel mondial. Mai multe surse de contaminare au contaminat suprafețe mari din lume, printre care: emisiile provenite de la incineratoarele de deșeuri, de la evacuarea autovehiculelor, reziduurile din activitățile miniere și militare, industria topiturii și utilizarea modificărilor agricole (nămoluri sau composturi urbane, pesticide și îngrășăminte minerale). Spre deosebire de contaminanții organici, metalele grele nu sunt biodegradabile și reprezintă o preocupare critică pentru organismele vii și mediu prin acțiunea lor ca și compuși carcinogeni și mutageni [44]. Prezența metalelor grele în soluri la concentrații mari a afectat negativ creșterea plantelor și productivitatea agricolă [35].

Contaminarea solului și a agro-sistemelor cu metale grele afectează sănătatea ecosistemelor sol-plante. O asemenea poluare afectează și omul prin contaminarea lanțului alimentar. Numeroase zone din Europa au fost puternic contaminate de emisiile industriale sau prin aplicarea periculoasă a deșeurilor pe câmpuri. La scară largă, poluarea atmosferică a fost recunoscută drept o importantă sursă de metale grele pentru soluri, cu sarcini istorice

maxime în jurul anilor 1970-1980 în cazul plumbului. O altă sursă de contaminare la scară largă a solurilor cultivate este utilizarea îngrășămintelor. [32]

Fitoremedierea este procesul de pentru remediere a solurilor poluate cu metale grele cu ajutorul plantelor. Procedura include fitostabilizarea, numită și fitoimobilizarea și fitoextracția. Dintre aceste metode se pot aplica numai fitoextracția și fitostabilizarea.

Fitoextracția se referă la un număr de tehnologii pentru decontaminarea apei și solului, pe baza utilizării plantelor. Diferite aplicații ale fitoremedierii pot fi clasificate pe baza comportării diferiților tipuri de poluanți: extracție, degradare, depozitare, ori o combinație între toate trei.

Tehnicile de fitoremediere bazate pe extracția poluanților sunt: fitoextracția pentru sol și rizofiltrarea pentru apă. În sol metalele sunt asociate cu diverse fracțiuni:

- (1) în soluția solului, ca ion metalic liber și complex metalic solubil,
- (2) adsorbit de constituenții anorganici ai solului pe locurile de schimb ionic,
- (3) legat de materia organică a solului,
- (4) precipitat sub formă de oxizi, hidroxizi, carbonați și
- (5) pătrunși în structura mineralelor silicatică.

Extracțiile secvențiale sunt aplicate solului pentru a izola și cuantifica metalele asociate cu diferite fracțiuni ale solului. Pentru ca fitoextracția să aibe loc, contaminanții trebuie să fie într-o formă accesibilă (gata de a fi absorbiți de rădăcini). Bioaccesibilitatea depinde de solubilitatea metalului în soluția solului. Numai metalele asociate cu fracțiile 1 și 2 de mai sus sunt accesibile pentru a fi preluate de plante. Unele metale, cum sunt Zn și Cd, trec întâi în forme schimbabile, apoi în formă bioaccesibilă. Altele, precum Pb, apar ca precipitat în sol, o formă mult mai puțin accesibilă [36].

Împărțirea metalelor grele în soluri ca solubile, schimbabile, legate organic, precipitate cu carbonații, legate de oxizii de fier și mangan, precipitate cu sulfurile și fracția reziduală, variază semnificativ în funcție de extractantul folosit

Fitoremedierea prin fitoextracție pentru remedierea solului și a sedimentelor contaminate cu metale grele reprezintă o tehnologie promițătoare. Metalele grele acumulate pot fi reciclate prin arderea materialului vegetal după recoltă [45].

Măsurarea conținutului de metale grele în cenușă oferă informații utile despre capacitatea instalației de a acumula metale grele din sol și sedimente, precum și despre eficiența eliminării metodei de remediere. În plus, raportul de absorbție a metalelor, un

parametru cantitativ, poate fi calculat ca conținutul de metale grele în întreaga plantă față de cel din solul sau sedimentul corespunzător [34].

8. Factorii care afectează fitoremedierea metalelor grele

Absorbția metalelor grele de către plante depinde de mai mulți factori. pH-ul solului, textura, capacitatea de schimb de cationi, temperatura, exudatele radiculare și conținutul de nutrienți influențează de asemenea proprietățile și biodisponibilitatea metalelor toxice pentru plante [46-47].

Factorul de absorbție a rădăcinii este, de asemenea, afectat de activitatea rizobiologică, exudatul rădăcinii, temperatura, umiditatea, pH-ul, concentrația ionilor concurenți și concentrația de metal în soluția de sol. Câțiva alți factori, cum ar fi concurența cationică, activitatea microbiană și temperatura, pot influența biodisponibilitatea metalelor, dar aceștia par să joace un rol mai minor, în special în comparație cu efectele pH-ului și unele dintre principalele componente ale solului [30].

Solubilitatea și disponibilitatea solului depind de caracteristicile solului și sunt puternic influențate de pH-ul solului, care este considerat factorul major care influențează disponibilitatea elementelor din sol pentru absorbția plantelor. După cum sa menționat mai sus, acumularea și circulația metalelor grele în plante sunt influențate de speciile de plante, zona rădăcinilor, starea mediului, structura rădăcinii și speciile elementare, împreună cu proprietățile fizice, chimice și biologice ale solului. Practicile agronomice au fost dezvoltate pentru a îmbunătăți remedierea (ajustarea pH-ului, adăugarea de chelatori și îngrășăminte). De exemplu, cantitatea de plumb absorbită de plante este afectată de pH, materia organică și conținutul de fosfor al solului. pH-ul solului poate fi ajustat cu var la niveluri între 6,5 și 7,0 pentru a reduce absorbția plumbului de către plante [30].

8.1. pH-ul solului

Cel mai important factor care afectează disponibilitatea oligoelementelor este pH-ul solului. Pentru speciile cationice, valorile scăzute ale pH-ului determină o mobilitate mai mare și astfel disponibilitate, în timp ce opusul este valabil pentru speciile anionice. Această tendință s-a constatat într-o varietate de studii, inclusiv în testele de sorbție, care sugerează că adsorbția metalelor grele crește odată cu creșterea pH-ului solului. Există o explicație dublă pentru aceasta: (a) odată cu creșterea pH-ului, hidroliza metalică crește, ceea ce la rândul său sporește sorbția metalelor; și (b) în ceea ce privește creșterea pH-ului, se mărește și încărcătura electronegativă pe suprafețele coloidelor cu încărcare variabilă (inclusiv materii

organice, oxizi de Al și Fe, minerale argiloase 1: 1 și granule de particule de minerale argiloase 2: 1); astfel crește capacitatea de reținere a solului pentru speciile cationice și scade pentru anioni [33].

Un pH mai mic al solului mărește concentrația de metale grele în soluție prin scăderea adsorbției lor prin țesuturi vegetale. Când pH-ul solului scade, cantitatea de ioni de H^+ crește, ceea ce sporește capacitatea de schimb de cationi între metalele grele. Intrarea metalelor grele de pe suprafața coloizilor și a particulelor minerale de argilă în sol este crescută în intervalul scăzut al pH-ului prin procesul de desorbție [48]. Acest lucru poate crește disponibilitatea contaminanților pentru absorbția plantelor, rezultând concentrații de elemente la niveluri toxice. *Thlaspi caerulescens* este un hiperaccumulator important al Cd și Zn și reprezintă un exemplu al eficienței preluării metalelor îmbunătățite prin scăderea pH-ului [46]. La gama comună de pH a solului, metalele grele pot fi împărțite în două categorii: Cd, Ni și Zn, care prezintă mobilitate relativ ridicată și Cu, Cr și Pb care prezintă mobilitate scăzută. Unele studii includ cationi metalici cum ar fi Cd, Cu, Hg, Pb, Cr, Fe, Mn și Zn care sunt raportate a fi mai solubile și disponibile în soluții de sol la un interval de pH scăzut [47-49]. Scăderea pH-ului solului nu este universal adevărată pentru activarea tuturor metalelor grele. Pentru a ilustra, solubilitatea mai mare a cationilor are loc la valori scăzute ale pH-ului în timp ce anionii devin mai solubili la pH-ul alcalin datorită adsorbției pe fazele sol-solide [30].

Efectul $CaCO_3$ este de asemenea legat de pH; solurile care conțin $CaCO_3$ au valori ale pH-ului tamponate deasupra neutralității, datorită faptului că produsul de dizolvare al $CaCO_3$ este HCO_3^- , un ion generator de alcalinitate. Dizolvarea completă a $CaCO_3$ ar avea ca rezultat o valoare a pH-ului de 8,3, dar pH-ul de echilibru al soluției de sol în prezența $CaCO_3$ este de obicei 7-8, datorită efectului acidifiant continuu al respirației solului. Astfel, disponibilitatea metalelor este scăzută în solurile calcaroase datorită valorilor pH-ului alcalin predominante [33].

Componenta organică a constituenților de sol are o mare afinitate pentru cationii metalici datorită prezenței liganzilor sau grupurilor care chează metalele. Cu creșterea pH-ului, grupările funcționale carboxil, fenolic, alcoolic și carbonil în materie organică disociază, crescând astfel afinitatea ionilor ligandului pentru cationii metalici. Ordinea generală a afinității pentru cationii metalici complexați cu materii organice este după cum urmează: $Cu^{2+} > Cd^{2+} > Fe^{2+} > Pb^{2+} > Ni^{2+} > Mn^{2+} > Co^{2+} > Mn^{2+} > Zn^{2+}$ [41].

8.2. Conținutul de argilă și capacitatea de schimb de cationi

Capacitatea de schimb de cationi este o măsură a abilității solului sau a sedimentelor de a adsorbi cationi într-o formă în care acești cationi pot fi ușor desorbiți de ionii lor concurenți. Schimbul de cationi este cauzat de argilă coloidală încărcată negativ și particule de humus din matricea solului. Pentru a asigura neutralitatea electrică a întregului, ionii încărcăți pozitiv sunt adsorbiți de particulele de sol [34].

Solurile cu conținut ridicat de argilă, în special de minerale argiloase "active", păstrează concentrații mai mari de elemente decât solurile nisipoase. Nivelul capacității de schimb de cationi al solului crește concomitent cu creșterea conținutului de argilă din sol, în timp ce disponibilitatea ionilor metalici scade. Astfel, cu cât capacitatea de schimb de cationi a solului se extinde, cu atât mai mare este adsorbția și imobilizarea metalelor toxice; cu cât capacitatea de schimb de cationi a solului este mai mică, cu atât mai mare este disponibilitatea metalelor poluante în sol [30].

Conținutul de argila, precum și de materia organică, este proporțional cu valorile capacității de schimb al cationilor solului. Astfel, valori mai mari ale capacității de schimb de cationi, așteptate în solurile mai argiloase, au tendința de a încetini mobilitatea cationică a metalelor și, prin urmare, disponibilitatea lor. Deși capacitatea de schimb de cationi se referă numai la cationi, în solurile cu capacitate mare de schimb de cationi, speciile anionice sunt reținute la niveluri mai ridicate decât în solurile cu capacitate redusă de schimb de cationi [33].

8.3. Materia organică

Mobilizarea metalelor grele în sol crește odată cu creșterea materiei organice și promovează formarea chelatului, crește disponibilitatea nutrienților împreună cu o capacitate îmbunătățită de schimb de cationi care crește disponibilitatea metalelor în plante [48-49] :

- (a) Substanța organică adaugă capacitatea de schimb de cationi în sol, crescând astfel capacitatea generală de reținere a solului;
- (b) Materia organică contribuie în mare măsură la îmbunătățirea condițiilor de creștere a plantelor și tinde să facă plantele mai tolerante față de concentrațiile crescute ale elementelor. Acest lucru se explică prin faptul că materia organică mărește capacitatea de stocare a apei din sol; de asemenea, îmbunătățește structura solului în timp prin creșterea procentului de micropor în solurile nisipoase și prin reducerea microporelor capilare în solurile argiloase;

- (c) Substanțele organice creează ușor liganzi cu elemente cu o greutate moleculară suficient de mare încât rădăcinile nu sunt capabile să absoarbă sau sunt insolubile în soluția de sol. Astfel, disponibilitatea elementelor pentru plante scade.

Nivelurile crescute de pH disociază de asemenea grupările funcționale alcoolice, carbonilice, carboxilice și fenolice în materie organică, crescând astfel afinitatea ionilor de ligand pentru cationii metalici. Adăugarea gunoiului de bovine este cunoscută pentru creșterea acumulării de Zn și Pb în solul Glycine max, deoarece gunoiul de grajd are substanțe eterogene care pot exercita simultan efecte de mobilizare și stabilizare. Utilizarea de turbă, compost și biocarburant pentru modificarea organică a solurilor contaminate cu metale cresc capacitatea de schimb de cationi (CEC) a solului, asigură locurile de adsorbție, reduce mobilitatea metalului și promovează afinitatea de legare mai mare.

Cantitatea de materie organică, minerale din argilă, în combinație cu potențialul redox, precum și pH-ul unui sol determină capacitatea primelor 30 cm de sol de a reține cationii metalici. Filtrarea și tamponarea compușilor organici se calculează în două etape: în primul rând, capacitatea de legare și descompunere a unui sol este determinată pe baza cantității de argilă și a materialului organic (ce determină capacitatea de legare), precum și asupra activității biologice (ce determină rata de descompunere). În al doilea rând, pentru fiecare contaminant organic, cele două seturi de date sunt combinate pentru a calcula potențialul general de retenție [29].

Printre factorii de mediu care influențează fitoremedierea se numara: clima, temperatura, umiditatea.

Clima la un anumit sit reprezintă cea mai semnificativă și cea mai evidentă limitare a aplicabilității fitoremederării. Temperatura controlează transpirația, chimia apei, creșterea și metabolismul plantelor și, prin urmare, afectează direct absorbția și eliminarea poluanților. Rata de îndepărtare a metalelor de către plante crește liniar cu creșterea temperaturii. De exemplu, Fritioff și colab. a investigat efectele temperaturii și salinității apei asupra preluării metalelor toxice a două specii de plante submersate, *Elodea canadensis* (Michx.) [50]. Și *Potamogeton natans*. Plantele au fost crescute în prezența de Cu, Zn, Cd și Pb la 5, 11 și 20 ° C în combinație cu salinități de 0, 0,5 și 5%. Concentrațiile de metale din țesuturile vegetale au crescut odată cu creșterea temperaturii la ambele specii; excepția a fost concentrația de Pb în *Elodea*. Mai mult, proprietățile fizice și chimice ale acumulării se afectează de asemenea metabolismul plantelor. Poluarea mediului poate, de asemenea, să exercite o influență complexă asupra acumulării mineralelor, deoarece rădăcinile plantelor absorb metalele grele

din soluri și aerosolii atmosferici pentru a pătrunde în plante prin suprafața frunzelor. În timp ce particulele metalice mici se lipesc de frunze, doar unele sunt absorbite. De exemplu, Pb rămâne ca un precipitat de suprafață, în timp ce Cu, Cd și Zn pătrund parțial în frunze [51]. Prin urmare, ar trebui studiată și analizată standardizarea practicilor de cultivare pentru a furniza cele mai ridicate niveluri de acumulatori și biodisponibilitatea acumulărilor pentru orice mediu dat [30].

Umiditatea solului - o absorbție mai mare a metalelor se observă la niveluri mai ridicate de umiditate a solului. Plantele produc, de asemenea, o biomasă mai mare la niveluri mai ridicate de umiditate a solului, ceea ce sporește și mai mult cantitatea de metal extrasă din sol [41].

9. Metodologia de evaluare a contaminării solului

Principalele oligoelemente de interes ecologic includ (forme fitodisponibile în paranteze): arsenic ($\text{H}_2\text{AsO}^{4-}$ pentru As (V) și HAsO^{3-} pentru As (III)), crom (CrO_4^{2-} pentru Cr^{6+} și Cr^{3+}), cadmiu (Cd^{2+}), cupru (Cu^{2+}), mercur (Hg^{2+}), nichel (Ni^{2+}), plumb (Pb^{2+}), seleniu (HSeO^{3-}) și zinc (Zn^{2+}). Speciile de oligoelemente absorbite în principal de plante sunt: (a) specii ionizate hidratate, ionizate, (b) specii solubile de ioni solubili anorganici, inclusiv specii de hidroxil metalice și (c) chelați organometalici cu greutate moleculară mică [33].

Informațiile necesare pentru toate studiile de evaluare a contaminării solului se încadrează în una din cele două categorii. Informațiile cantitative, cum ar fi concentrațiile de metal, conținutul organic și anorganic, pH-ul, conductivitatea și coordonatele x-y sunt necesare pentru evaluarea atât a gradului, cât și a răspândirii poluanților. Cu toate acestea, pentru a evalua natura și riscul contaminării solului, sunt esențiale și informații suplimentare calitative, cum ar fi tipul solului, fundalul geologic, utilizarea terenului și mulți alți parametri specifici ai sitului [37].

Materia organică a solului, pH-ul și conținutul de argilă sunt proprietățile chimice ale solului care influențează bioaccesibilitatea și toxicitatea pentru receptorii ecologici. Fitoextracția implică cultivarea uneia sau mai multor specii de plante hiperacumulatoare, cărora să li se creeze cele mai bune condiții de dezvoltare pentru a asigura o masă vegetală cât mai mare, pentru a putea extrage, acumula și îndepărta o cantitate cât mai mare de metale. Masa vegetală recoltată va fi supusă altor tratamente de extracție a metalelor sau va fi uscată și incinerată, iar cenusa depusă într-un depozit de gunoi controlat. Aceste specii de plante remarcabile acumulează concentrații de 100 de ori mai mari de elemente poluante decât

plantele cultivate normal; unele plante cultivate suferă reduceri de producție datorită fitotoxicității metalelor. Toleranța la metale și hiperacumularea se desfășoară pe solurile mineralizate și sunt specifice metalelor prezente acolo unde plantele expuse prezintă aceste trăsături. Unele elemente sunt atât de puternic legate de soluri, ori precipitate în rădăcinile plantelor, că plantele nu pot acumula niveluri suficiente de ridicate pentru a asigura o fitoextracție folositoare. Nu au fost identificate plante care să acumuleze 1 % Pb în biomasa supraterrană fără ca să se aplice agenți de chelatare pe sol pentru a dizolva Pb și preveni precipitarea lui în rădăcinile plantelor [40].

10. Mecanisme de preluare a metalelor în rădăcini și translocare la lăstari

Mecanismul și eficiența fitoremedierelor depind de tipul contaminantului, de biodisponibilitatea contaminantului și de proprietățile. Absorbția contaminanților în plante se produce în primul rând prin sistemul de rădăcină. Sistemul de rădăcină oferă o suprafață enormă care absoarbe și acumulează apă și substanțe nutritive esențiale pentru creștere împreună cu alți contaminanți ne-esențiali. În cele mai multe cazuri, bacteriile, ciupercile și alte microorganisme care trăiesc în rizosferă sunt strâns asociate cu plantele și pot contribui la mobilizarea ionilor metalici acolo prin creșterea fracțiunii biodisponibile. Rolul lor în eliminarea contaminanților organici este chiar mai semnificativ decât cel al compușilor anorganici. Potrivit lui Sinha, plantele acționează atât ca "acumulatori", cât și ca "excluderi" [52]. Fitoremedierea implică plante care pot crește în soluri contaminate cu metale grele și au dezvoltat mecanisme pentru a tolera niveluri ridicate de metale grele din solul în interiorul celulelor lor. Plantele acumulative supraviețuiesc în ciuda concentrației de contaminanți în țesuturile lor aeriene prin biodegradarea sau biotransformarea în forme inerte în țesuturile lor. Specii de plante care acumulează metale pot concentra metale grele, cum ar fi Cd, Zn, Co, Mn, Ni și Pb, până la 1000 de ori mai mari decât plantele neacumulative [53]. În schimb, un excluder limitează numărul de metale translocate de la rădăcini la lăstari, menținând astfel niveluri scăzute de concentrație a metalului în părțile lor aeriene.

Excludenții limitează absorbția contaminanților în biomasa lor. Metalele care sunt preluate de rădăcină pot fi acumulate chiar în rădăcini sau pot fi transportate la lăstari. Absorbția se realizează prin mobilizarea metalelor legate de particulele de sol prin molecule de chelatare a metalelor secretate în rizosferă, pe lângă activarea reductazei metalice legate de membrana plasmei și extrudarea protonului din rădăcini. Pentru fitoextracție, acumularea de metale în plante prin transportul lor la lăstari cu eficiență ridicată arată o perspectivă importantă [30].

Din cauza încărcării lor, ionii metalici nu se pot mișca liber peste membranele celulare, care sunt structuri lipofile. Prin urmare, transportul ionilor în celule trebuie să fie mediat de proteinele membranare cu funcții de transport, cunoscute generic ca transportoare. Transportarea transmembranară posedă un domeniu de legare extracelular la care ionii se atașează chiar înainte de transport și o structură transmembranară care conectează mediile extracelulare și intracelulare. Domeniul de legare este receptiv numai la ioni specifici și este responsabil pentru specificitatea transportorului. Structura transmembranară facilitează transferul de ioni legați din spațiul extracelular prin mediul hidrofob al membranei în celulă. Acești transportatori se caracterizează prin anumiți parametri cinetici, cum ar fi capacitatea de transport (V_{max}) și afinitatea pentru ioni (K_m). V_{max} măsoară viteza maximă de transport de ioni prin membranele celulare. K_m măsoară afinitatea transportorului pentru un ion specific și reprezintă concentrația de ioni în soluția externă la care viteza de transport este egală cu $V_{max} / 2$. O valoare scăzută K_m , afinitate ridicată, indică faptul că nivelurile ridicate de ioni sunt transportate în celule, chiar și la o concentrație scăzută de ioni externi. Prin studierea parametrilor cinetici, K_m și V_{max} , biologii de plante câștigă cunoștințe despre specificitatea și selectivitatea sistemului de transport [39].

Legarea la peretele celular nu este singurul mecanism al plantei care răspunde de imobilizarea metalului în rădăcini și inhibarea ulterioară a translocării ionilor în lăstari. Metalele pot fi, de asemenea, complexate și sechestrate în structuri celulare (de exemplu, vacuole), devenind indisponibile pentru translocarea la lăstari. În plus, unele plante, exclusive, au mecanisme specializate pentru a limita absorbția metalelor în rădăcini.

Absorbția metalelor în celulele rădăcinii, punctul de intrare în țesuturile vii, reprezintă un pas de importanță majoră pentru procesul de fitoextracție. Cu toate acestea, pentru a se produce fitoextracția, metalele trebuie să fie transportate de la rădăcină la lăstari. Mișcarea metalului de la rădăcină la lăstari, denumită translocație, este controlată în primul rând prin două procese: presiunea rădăcinii și transpirația frunzelor. În urma translocării la frunze, metalele pot fi reabsorbite din sevă în celulele frunzei [39].

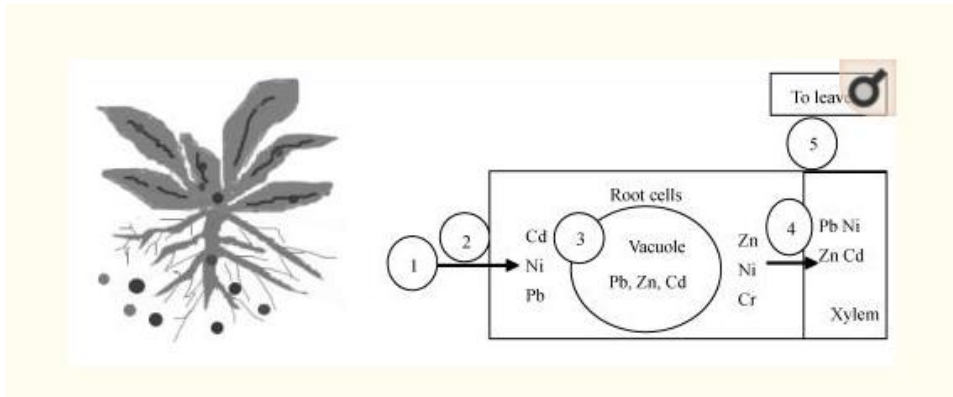


Fig. 1. Mecanismul de transfer al metalelor în plante

- 1- Un metal este sorbit la suprafața rădăcinii; 2 -Metalul biodisponibil se deplasează prin membrana celulară în celulele rădăcinii; 3- O fracțiune de metal absorbită în rădăcini este imobilizată în vacuole; 4: Metalul mobil intracelular traversează membranele celulare în țesutul vascular al rădăcinii (xilem); 5: Metalul este translocat de la rădăcină la țesuturile aeriene (tulpini și frunze).

Plantele au capacitatea naturală de a extrage elemente din sol și de a le distribui între rădăcini și a trage în funcție de procesele biologice în care este implicat elementul. Pe lângă absorbția nutrienților, compușii toxici, cum ar fi metalele grele, pot fi, de asemenea, preluați de plante. Metalele grele sunt definite ca metale cu densitate $> 5,0 \text{ g cm}^3$. Unele metale grele joacă, de asemenea, un rol în metabolismul plantelor și pot fi considerate nutrienți. Acesta este cazul pentru mangan (Mn), zinc (Zn). Zn este implicat în integritatea membranei, activarea enzimei și exprimarea genei [38].

Una dintre cele mai mari preocupări pentru sănătatea umană este cauzată de contaminarea cu Plumb. Expunerea la plumb poate apărea prin căi multiple, incluzând inhalarea aerului și ingerarea lui în alimente, apă, sol sau praf. Expunerea excesivă la acesta poate provoca convulsii, retard mintal și tulburări comportamentale [39].

Plumbul este introdus în mediul înconjurător de mai multe surse, inclusiv emisiile de automobile, vopselele și tencuieli și deșeurile industriale. Prezența plumbului în solurile agricole este o sursă majoră de plumb în lanțul nostru alimentar. Pentru a evita efectele periculoase ale plumbului, este necesar să se limiteze utilizarea acestuia și să se elimine conductorul existent din mediul înconjurător [40].

Cromul este prezent atât în organismele vii cât și în roci, ape și soluri. Există în natură doar sub formă de compuși, nu și sub formă elementară. Cele mai frecvent întâlnite forme în natură sunt compușii cromului bivalent (Cr^{2+}), trivalent (Cr^{3+}) și hexavalent (Cr^{6+}). Pentru

fabricarea oțelului se folosește Cr^0 . Din activitățile industriei metalurgice rezultă Cr^{3+} și Cr^{6+} , în timp ce Cr^{2+} apare în mod natural în mediul înconjurător. Toxicitatea compușilor cromului este dată de starea de valență a metalului. Absorbția compușilor cromului de către celule este mai intensă în cazul compusilor cu Cr^{6+} , deoarece anionul cromat (CrO_4^{2-}) pătrunde în celule prin difuzie facilitată, în timp ce de pătrunderea compusilor cu Cr^{3+} sunt responsabile difuzia pasivă și fagocitoza, procese mai puțin eficiente. Din punctul de vedere al impactului negativ al compușilor cromului asupra sănătății mediului ambiant, cel mai mare interes îl prezintă compușii cu Cr^{6+} , cel mai frecvent întâlniți în siturile contaminate. Cr^{6+} poate fi redus la Cr^{3+} , de către materia organică și ioni S^{2-} și Fe^{2+} , în condiții anaerobe, frecvent întâlnite în apa freatică, respectiv în soluri inundate. În prezența cromatilor (CrO_4^{2-}) și a dicromatilor ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), cationii metalici precum cei de plumb precipită. De asemenea, în prezența cromatilor și dicromatilor oxizii de fier și de aluminiu sunt absorbiți de particulele solului.

Toxicitatea și mobilitatea cromului depind de caracteristicile solului și de cantitatea de materie organică incorporată de acesta. Cromul hexavalent este mai toxic și mai mobil decât toate celelalte forme. Cromul trivalent este de asemenea mobil, dar mobilitatea lui scade cu adsorbția de către mineralele argiloase și scăderea pH-ului sub 5. Creșterea pH-ului stimulează leșierea, solubilizarea compușilor cromului hexavalent. În mod normal, când cromul este eliminat în apele naturale, el se acumulează în sedimente, care pot fi supuse procedurilor de bioremediere [42].

11. Metodologia de analiză a solului

a. Determinarea pH-ului solului

Reacțiile chimice ale solului pot avea ca rezultat schimbul sau generarea de protoni. Prin urmare, pH-ul solului este considerat o variabilă chimică cheie. De exemplu, activitatea metalului crește în mod obișnuit cu scăderea pH-ului solurilor datorită:

- (1) desorbției metalelor de la locurile de legare la suprafață datorită protonării crescute și
- (2) dizolvării fazelor minerale

Cea mai obișnuită metodă de măsurare a pH-ului solului utilizează un electrod de sticlă, dar au fost recunoscute că astfel de măsurători au mai multe probleme potențiale, cum ar fi deviație inerentă, erori de potențial de joncțiune lichidă de ordinul a 0,1 unități pH, fibra de electrozi și un efect de suspendare în care funcția electrodului este afectată de capacitatea de schimb de cationi de sol [28]. Mai mult, necesitatea tampoanelor de calibrare face destul de dificilă măsurarea precisă a pH-ului pentru solurile cu salinitate variabilă, deoarece

măsurătorile corecte ale tamponului de calibrare trebuie să aibă aceeași concentrație și compoziție ionică ca și soluția de eșantion. Metodele spectrofotometrice de măsurare a pH-ului care utilizează coloranți indicatori reprezintă o alternativă la metoda electrodului de sticlă pentru măsurarea pH-ului și elimină problemele menționate mai sus. Capacitatea și acuratețea (> 0.01pH unități) ale acestei metode rezultă din echilibrul indicatorului rapid, precum și absorbția măsurată în mod constant a speciilor indicator.

b. Conductivitate electrică

Salinitatea solului se referă la concentrația de săruri anorganice solubile în sol. Se măsoară în mod normal prin extragerea eșantionului de sol cu apă (raport 1: 1 sau 1: 5 sol / apă, greutate / volum) sau într-o pastă de extracție saturată. Cu toate acestea, raportul sol: soluții de 1: 1 sau mai larg, sunt mai convenabile acolo unde cantitatea de sol este limitată. Astfel de extracte sunt rapide, iar salinitatea este măsurată prin conductivitatea electrică (EC) utilizând o punte de conductivitate. Conținutul total de sare dintr-un sol poate fi estimat din această măsurătoare. O metodă mai precisă implică evaporarea extractului apos și cântărirea rezidului [43].

Salinitatea este o măsură importantă de laborator deoarece reflectă măsura în care solul este adecvat pentru cultivarea culturilor. Cu toate acestea, salinitatea afectează plantele în toate etapele dezvoltării, iar sensibilitatea anumitor culturi variază de la o etapă de creștere la alta. În timp ce salinitatea este în mare parte o preocupare în zonele irigate și în zonele cu soluri saline, este adesea mai puțin importantă în agricultura ploioasă.

c. Materia organică

Materia organică a solului (SOM) reprezintă resturile rădăcinilor, materialului vegetal și ale organismelor solului în diferite stadii de descompunere și sinteză și este variabilă în compoziție. Deși apare în cantități relativ mici în soluri, materia organică are o influență majoră asupra agregării solului, a rezervei de nutrienți și a disponibilității sale, a retenției umidității și a activității biologice. Suprafețele cultivate, cu temperatură medie, au adesea 3-4% SOM, în timp ce solurile din zonele cu ploi semiaride, au în mod normal mai puțin de 1,5% SOM.

Majoritatea laboratoarelor efectuează analiza pentru SOM, care poate fi măsurată fie prin metoda pierderii după aprindere, adică prin distrugerea schimbării în greutate a compușilor organici prin tratarea cu H_2O_2 , sau prin aprindere la temperatură ridicată, sau prin analiza cu arderea umedă a solurilor cu acid cromic, care este metoda standard pentru

determinarea valorii totale de Carbon. De asemenea, materia organica / carbonul organic poate fi estimata prin metode volumetrice si colorimetrice [43].

d. Capacitatea de schimb ionic

Multe minerale din sol sunt încărcate negativ și, ca o consecință, pot atrage și reține cationi precum potasiu (K), sodiu (Na), calciu (Ca), magneziu (M), amoniu (NH_4) etc. un proces reversibil. Astfel, elementele sau substanțele nutritive pot fi ținute în sol și nu sunt pierdute prin leșiere și pot fi ulterior eliberate pentru absorbția culturilor. Anumiți compuși organici contribuie la capacitatea de schimb de cationi (CEC). De asemenea, prezența unor concentrații mari de Ca, în special sub formă de gips, interferează cu determinarea CEC, care este un parametru important pentru fertilitatea solului și caracterizarea mineralogică. În plus, CEC este influențat de pH-ul solului. O anumită porțiune din sarcina negativă totală este permanentă, în timp ce o porțiune variabilă este dependentă de pH.

Există mai multe metode pentru determinarea CEC. Cele mai multe metode implică saturarea solului cu un cation indice (NH_4), îndepărtarea prin spălarea cationului în exces și înlocuirea ulterioară a cationului adsorbit cu un alt cation (Na) și măsurarea cationului indexului în extractul final [43].

e. Metalele grele

Metalele grele de interes în agricultură, în special în ceea ce privește mediul înconjurător, sunt Cadmiul (Cd), Plumbul (Pb), Mercurul (Hg), Cromul (Cr), Seleniul (Se), Nichelul (Co), molibden (Mo) și arsen (As). Pentru eliberarea elementelor minerale din sol și sedimente se efectuează oxidarea umedă a probei. Oxidarea umedă utilizează acizi oxidanți (de exemplu, amestec de acid HNO_3 - HClO_4 -HF sau amestec acid dihidric HNO_3 - HClO_4). Metoda de oxidare di-acid este mai ușoară, mai puțin consumatoare de timp și convenabilă, dar nu este o digestie totală, deoarece solul nu se dizolvă complet, în special mineralele silicate, prin urmare digestia di-acidă este cunoscută sub denumirea de pseudo digestie sau digestie parțială [43].

Au fost dezvoltate multe metode și tehnici pentru determinarea ionilor de metale grele. Inclusiv spectrometria de absorbție atomică (AAS), spectrometria de emisie optică în plasmă cuplată inductiv / spectrometria de masă (ICP-OES / MS), analiza electrochimică, spectrometrie fluorescentă cu raze X (XRF) și așa mai departe. Aceste metode sunt utilizate pe scară largă, dar necesită un instrument sofisticat și costisitor, procedura utilizată în aceste metode necesită timpi de execuție îndelungați. În comparație cu aceste metode, metoda de

spectroscopie cu fluorescență este folosită din ce în ce mai populară prin simplitatea, rapiditatea și eficiența ridicată [31].

12. Date experimentale

Județul Neamț se încadrează din punct de vedere geografic între 46⁰40' și 47⁰20' latitudine nordică și 25⁰43' și 27⁰15' longitudine estică. Formele de relief au înălțimi cuprinse între 1907m (vârful Toaca) și 169 m (lunca Siretului).

Rețeaua hidrografică de pe teritoriu de competență a Sistemului de Gospodărire a Apelor Neamț măsoară o lungime de cca 2302 km ape de suprafață, o densitate medie de 0,36 km râu/km², suprafața bazinului totalizând 6458 km² [54].

Date climatice:

a. Precipitații:

- zona montană - 780,5 mm/an;
- zona deal-podiș - 660,3 mm/an;
- zona de șes - 539,9 mm/an.

b. Temperatura medie anuală:

- zona montană - 1,7°C;
- zona deal-podiș - 10,4°C;
- zona de șes - 9,3°C.

Date fizico - geografice

RELIEF

În cadrul comunei Savinesti, relieful are o fragmentare redusă, este foarte puțin accidentat, fiind în cea mai mare parte reprezentat prin terase întinse și aproximativ netede. Terasele au înclinare domoală, de la nord la sud și aparțin versantului stâng al văii Bistrita. Altitudinile reliefului au valori cuprinse între 278m (în lunca Bistritei, din partea de sud a localității), și 317m (în partea de NE a localității).

CLIMA

Prin poziția sa geografică, prin existența a numai două forme de relief (terase și trepte de lunca), se creează mici deosebiri pe orizontală în desfășurarea proceselor din atmosferă, procese ce au un mers normal în timpul anului.

Clima comunei Savinesti este determinata de un ansamblu de factori cosmici, dinamici, geografici, la care se adauga si factorul uman, prin modificarile : suprafetei active si mai ales prin cultivarea pamântului. Media anuala aprecipitațiilor este de 670mm [54].

12.1. Materiale și metode

Solul a fost procurat dint-o zonă agricolă din Piatra Neamț, comuna Săvinești (46⁰5'15.2"N și 26⁰28'00.9"E). Acesta a fost lăsat la uscat la temperatură ambientală timp de 30zile. Semințele de salată și muștar au fost utilizate ca atare. Soluția stoc de Pb (II) (50μg/ml) a fost preparată prin dizolvarea unei cantități de azotat de plumb (achiziționat de la Chemical Company, Iași) în apă distilată, urmată de o diluție.

S-au pregătit câte 10 probe de sol în care s-au însămânțat câte patru semințe de salată, respectiv muștar. La fiecare din cele două eșantioane s-au pregătit și câte 5 probe de sol martor, tot cu câte patru semințe. Fiecare probă de sol a fost udată inițial cu 5 ml sol Pb (II) (50μg/ml), iar probele martor cu 5 ml apă robinet.

Toate probele de sol au fost udate cu apă de la robinet la fiecare două zile. Distrugerea acestora avea loc de două ori pe săptămână, timp în care la restul de probe de sol se mai adauga 5 ml sol Pb (II) (50μg/ml), iar la probele martor 5 ml apă robinet.

Testarea pH-ului și conductibilității electrice a solului, atât înainte, cât și după adăugarea soluției de Pb(II) a fost realizată cu ajutorul unui pH-metru.

12.2 Rezultate și discuții

La distrugerea fiecărei probe s-au cântărit semințele. Rezultatele obținute sunt indicate în tabelul 1. Semințele de salată au încolțit din săptămâna patru, iar semințele de muștar au început sa încolțească din săptămâna doi. Unele din semințele de muștar ale probelor 5,6,7,8,9 și 10 și ale probelor martor 4 și 5 au format chiar și tulpina și frunzele.

Salată / nr probei	Masa (g)	Muștar/ nr probei	Masa (g)
inițial	0,00982g	inițial	0,00662g
1	0,00987g	1	0,00575g
2	0,00936g	2	0,00547g
martor 1	0,00964g	martor 1	0,00443g
3	0,00967g	3	0,00654g

4	0,00978g	4	0,01172g
martor 2	0,01080g	martor 2	0,00875g
5	0,01002g	5	0,0242g
6	0,01044g	6	0,01735g
martor 3	0,00994g	martor 3	0,00744g
7	0,00994g	7	0,00989g
8	0,01078g	8	0,01268g
martor 4	0,01011g	martor 4	0,00658g
9	0,01063g	9	0,00821g
10	0,01017g	10	0,00825g
martor 5	0,01042g	martor 5	0,00914g

Tabelul 1. Masa medie a semințelor din sol tratate cu sol Pb (II) și netratate

Așa cum s-a menționat anterior, testarea solului tratat cu cantități diferite din soluția de Pb(II) s-a realizat prin determinarea pH-ului și a conductibilității electrice a acestuia, (pentru a afla totalul de săruri solubile: TSS).

Din probele de sol, s-au cântărit aproximativ 0,5g sol peste care s-a adăugat apă distilată. Soluția s-a lăsat sub agitare 1oră și 15minute, iar ulterior, cu ajutorul pH-metrului s-a măsurat pH-ul și conductibilitatea electrică.

Valorile obținute ale pH-ului celor 2 eșantioane de sol sunt prezentate în figura 2. Valoarea de pH a solului admisă de NTPA se situează între 6,5 – 8,5. După cum se poate observa valorile pH-ului solului testat pleacă de la 5,6 și se opresc la 7,3.

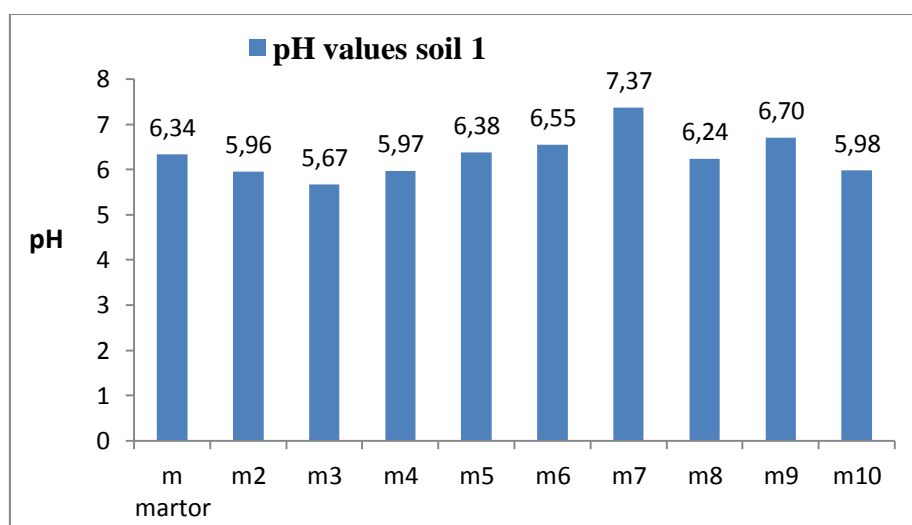


Figura 2a. Valorile pH-ului obținute pentru primul eșantion de probe de sol

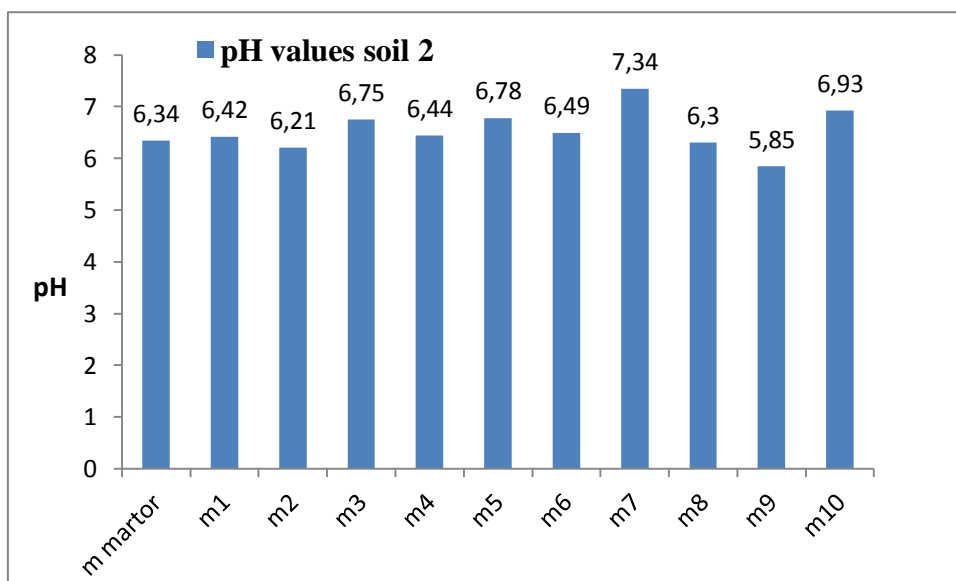


Figura 2b. Valorile pH-ului obținute pentru al doilea eșantion de probe de sol

Totalul de săruri solubile s-a determinat cu ajutorul formulei:

$$TSS = 1/R * 1,5 \text{ (mg TSS/ kg sol)}$$

unde, 1/R este conductibilitatea electrică determinată cu ajutorul pH-metrului.

Valorile TSS sunt reprezentate in figura 3.

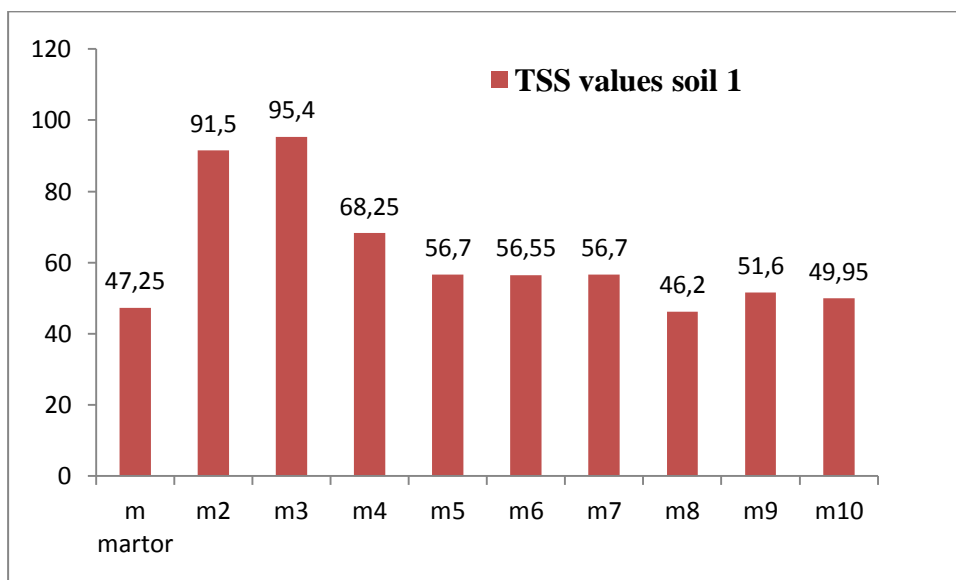


Figura 3a. Valorile TSS obținute pentru primul eșantion de probe de sol

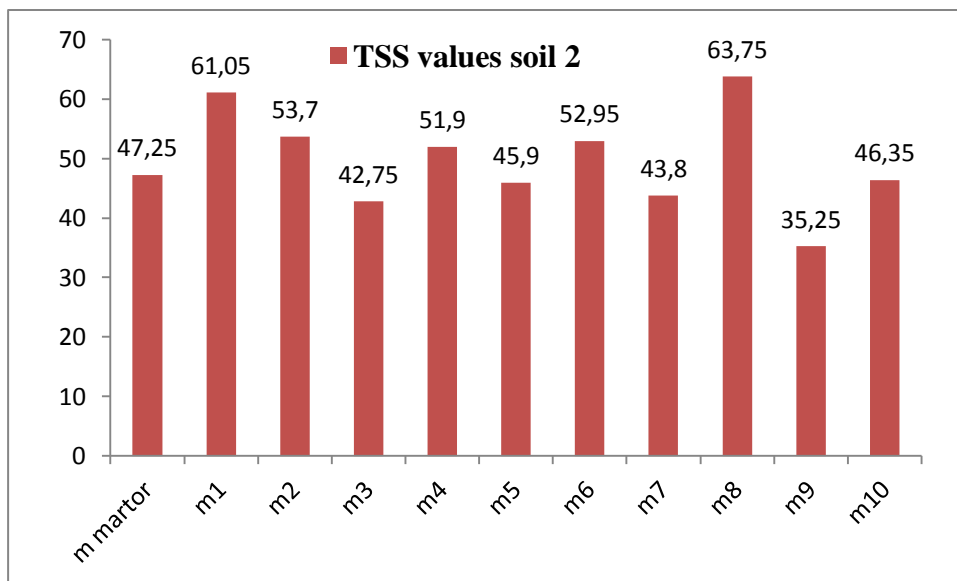


Figura 3b. Valorile TSS obținute pentru primul eșantion de probe de sol

Valorile TSS obținute variază foarte mult, de la 35,25 mg TSS/ kg sol la 63,75 mg TSS/ kg sol.

Rezultatele obținute sunt datorate perioadei scurte de analiză, dar și sezonului rece și nefavorabil însămânțării solului.

Concluzii

Hiperacumularea metalelor grele de către plantele superioare este un fenomen complex. Aceasta implică mai multe etape, cum ar fi: (a) transportul metalelor prin membrana plasmatică a celulelor rădăcinilor; (b) încărcarea și translocarea cu xilem; și (c) detoxifierea și sechestrarea metalelor la nivelul întregii plante și celulare. Primii hiperacumulatori caracterizați au fost membri ai familiilor *Brassicaceae* și *Fabaceae*. Peste 400 de specii de plante au fost raportate până acum încât hiperacumulează metalele și un număr considerabil de specii prezintă capacitatea de a acumula două sau mai multe elemente [3]. În timp ce majoritatea acestor specii de plante au fost raportate că acumulează Ni, unele dintre ele acumulează și Co, Cu și Zn. Câteva specii acumulează Mn și Cd. Mecanismele de hiperacumulare a metalelor în aceste plante nu sunt pe deplin înțelese. În general, capacitatea de acumulare a unui metal dat este determinată de capacitatea de absorbție și transportul intracelular al plantei.

Fitoremedierea este o alternativă rentabilă. Mai multe analize au demonstrat că costul fito-extracției metalice este doar o fracțiune din cea asociată tehnologiilor de inginerie convențională. În plus, deoarece remediază solul in situ, fitoremedierea evită perturbarea dramatică a peisajului și conservă ecosistemul. În ciuda acestor avantaje, mai multe dezavantaje și constrângeri restricționează aplicabilitatea fitoextracției [39].

Pentru ca fitoextracția să fie o soluție viabilă, plantele trebuie să aibă capacitatea de a absorbi ioni specifici și să îi acumuleze la concentrații ridicate, fără a suferi efecte dăunătoare din cauza toxicității lor. Mai mult decât atât, deoarece obiectivul fitoextracției este eliminarea unui contaminant din mediul înconjurător, hiperacumulatorii trebuie să fie recoltați și eliminați corespunzător. Pentru acest scop sunt disponibile diferite metode: incinerare, eliminare directă, cenușare și extracție lichidă. În acest moment, incinerarea este metoda cea mai larg acceptată din cauza fezabilității procedurii și a economiei.

În general, concentrarea metalelor și dispersia biomasei face ca o specie de plante să fie adecvată pentru fitoextracția metalelor. În funcție de acești parametri, s-au folosit două abordări diferite de fitoextracție, adică utilizarea plantelor hiperaccumulatoare cu producție relativ scăzută de biomasă și utilizarea plantelor cu o producție de biomasă relativ mai ridicată decât o acumulare de metal mai mică, cum ar fi *Brassica juncea*. Unii cercetători au preferat hiperacumularea și toleranța la metal de o importanță vitală, deoarece plantele cu biomasă redusă și acumularea de metale mari sunt mai ușor de eliminat după recoltarea unei concentrații a metalelor. Lăstarii cu ciclu de viață scurt, viteză ridicată de creștere, toleranță

față de tensiunile abiotice și producția mai mare de biomasă pot fi preferate față de arbuști și arbori. În timp ce utilizarea unor specii de plante care nu sunt hiperacumulatoare, cum ar fi porumb, orz, etc., pentru fitoextracția tradițională necesită mai multe sezoane de recoltare pentru a elimina metalele grele la un nivel acceptabil și un risc potențial pentru contaminarea lanțului alimentar.

Selectarea speciilor potrivite pentru fitoremedierea metalelor grele este cea mai critică decizie. În general, acele specii care pot acumula concentrații mari de metale grele în părțile aeriene ar trebui să fie mai bune și numite plante hiperacumulare. Potrivit unui studiu s-a luat în considerare raportul concentrației de metale din lastar și rădăcina, ca criteriu pentru a decide dacă planta este hiperacumulatorul sau nu. Conform acestuia, raportul mai mare de 1,0 pentru o specie de plante indică faptul că metalul tinde să se acumuleze mai mult în lastari, decât în rădăcini. O astfel de plantă poate fi considerată ca hiperacumulare și ar putea fi potrivită pentru fitoextracția. Un alt studiu a dovedit că, concentrația de metale grele în părțile aeriene ale unei plante hiperacumulatoare variază de la 1000 până la 10.000 mg kg⁻¹ în funcție de nivelul toxic al metalelor grele și chiar de 100 mg kg⁻¹ în cazul Cd. Principalul dezavantaj al utilizării acestor plante constă în faptul că acestea sunt foarte lente și produc puțin biomasă deasupra solului. Aceste limitări fac astfel de plante neutilizabile pentru fitoremedierea pe scară largă. Cu toate acestea, aceste plante pot fi folosite ca referință pentru dezvoltarea plantelor modificate genetic care au capacitatea de a acumula concentrații mari de metal și o producție mai mare de biomasă.

În acest context, rapoartele referitoare la plantele care cresc în zonele poluate, fără a fi grav afectate, indică faptul că ar trebui să fie posibilă detoxifierea contaminanților folosind abordări speciale, agricole și biotehnologice. Plantele mai înalte posedă o capacitate pronunțată de metabolizare și degradare a multor xenobiotice recalcitante și sunt adesea considerate ca "ficat verde", acționând ca o chiuvetă importantă pentru substanțele chimice dăunătoare mediului. Pe de altă parte, diferite specii de plante sunt capabile să acumuleze metale toxice în țesuturile lor și dovedesc că posedă căi metabolice comparabile pentru degradarea poluanților organici. Astfel, se pare că culturile și plantele cultivate pot fi utilizate pentru îndepărtarea compușilor organici persistenti periculoși și a metalelor toxice din soluri care conduc la conceptul de fitoremediere.

Deși fitoremedierea este o abordare promițătoare pentru remedierea solurilor contaminate cu metale grele, ea suferă și de anumite limitări:

- Timpul necesar pentru remediere.

- Eficacitatea fitoremedierii majorității hiperacumulațiilor metalici este de obicei limitată de ritmul lor de creștere lent și de biomasa redusă.

- Dificultate în mobilizarea unei fracțiuni mai strâns legată de ioni metalici din sol, și anume, biodisponibilitatea limitată a contaminanților din sol.

- Este aplicabil siturilor cu niveluri scăzute până la moderate de contaminare a metalelor, deoarece creșterea plantelor nu este susținută în soluri puternic poluate.

- Există riscul contaminării lanțului alimentar în caz de gestionare defectuoasă și de lipsă de îngrijire corespunzătoare

Așa cum s-a menționat anterior, absorbția unui metal este afectată de multe caracteristici ale speciilor de plante (Tangahu și colab., 2011). Amplitudinea acumulării de metale grele pentru același metal variază între specii/ soiuri ale aceleiași specii, chiar și după ce au crescut pe același sit. Astfel, succesul tehnicii de fitoremediere depinde de identificarea speciilor / soiurilor adecvate pentru un anumit metal sau o combinație de metale. De asemenea, fitoremedierea depinde de un hiper-acumulator specific contaminant. Plantele / soiurile specifice sunt supuse hiper-acumulării și prin utilizarea unor culturi specificate / recomandate de producție și gestionare a culturilor, aceste plante produc cantități mari de biomasă. S-a studiat potențialul de fitoremediere al *Helianthus annuus*, *Zea mays*, *Brassica campestris* și *Pisum sativum* crescând în solul unei zone de ardere, un mediu cu o capacitate mare de Cd, Cu, Co, Ni, Cr și Pb contaminată din gloanțele uzate. Rezultatele lor au aratat ca hiperacumulatorii posedă un potential de acumulare diferit pentru metale diferite. Sa sugerat că *Zea mays* a fost un hiperacumulator de Co și Cr după aplicarea EDTA, *Helianthus annuus* are o afinitate pentru Cd în condiții similare, în timp ce *Brassica campestris* prezintă proprietăți hiperaccumulante pentru Cr. *Pisum sativum* s-a dovedit a fi cel mai bun acumulator de Pb fără aplicare EDTA [30].

Pentru măsurarea exactă a poluanților reziduali în sol și sediment, cercetătorii au dezvoltat multe metode. În general, eșantioanele trebuie digerate înainte de a detecta conținutul de metale grele. Pe lângă digestia convențională cu acid, digestia asistată de microunde și digestia asistată cu ultrasunete sunt de asemenea utilizate pentru digestia metalelor grele. HF, HNO₃, HClO₄, HCl, H₂SO₄ și H₂O₂ sunt agenți de digestie utilizați în mod obișnuit. După procesul de digestie, conținutul de metale grele este analizat cantitativ cu instrumente precise de detectare.

Pentru eliberarea elementelor minerale din țesuturile vegetale, oxidarea uscată și oxidarea umedă sunt cele două metode larg adoptate. Factorii critici în procedurile de digestie umedă includ selectarea vasului de digestie, temperatura și controlul acestuia, timpul,

amestecul de digestie și volumul final. Selectarea unui vas de digestie depinde de elementele de interes și de sursa de căldură. Timpul și temperatura sunt interdependente și depind de amestecul de digestie. Oxidarea umedă utilizează acizi oxidanți, cum ar fi HNO₃-H₂SO₄-HClO₄ (amestec tri-acid) sau HNO₃-HClO₄ (di-acid). Utilizarea HClO₄ evită pierderile de volatilizare ale P, K și S și asigură o soluție clară, în timp ce H₂SO₄ ajută la finalizarea oxidării [43].

Din punct de vedere experimental s-au însămânțat două eșantioane, a câte 10 probe de sol cu semințe de salată, respectiv muștar și s-au udat cu o soluție de Pb (II) (50μg/ml). Probele de sol au fost apoi testate pentru aflarea pH-ului acestora și a cantității totale de săruri solubile. pH-ul probelor de sol testate este cuprins între 5,6 și 7,3 , iar totalul de săruri solubile are valori în intervalul 35,25 - 95,4 mg TSS/ kg sol.

Bibliografie

1. A.A. Ansari, S.S. Gill, R. Gill, G.R. Lanza, L. Newman, *Phytoremediation: Management of Environmental Contaminants*, Springer, 2017
2. P.K. Padmavathiamma, Loretta Y. Li, Phytoremediation technology: hyper-accumulation metals in plants, *Water, Air, and Soil Pollution*, 184, 105–126, 2007
3. D. Mani, Chitranjan Kumar, Biotechnological advances in bioremediation of heavy metals contaminated ecosystems: an overview with special reference to phytoremediation, *International Journal of Environmental Science and Technology*, 11, 843–872, 2014
4. D. Malschi, *Tehnologii avansate de bioremediere*, <http://enviro.ubbcluj.ro/studenti/cursuri%20suport/malschi%20cursuri/TEHNOLOGII%20AV.%20DE%20BIOREMEDIIE%20CURS%20SI%20LUCRARI%20PRACTICE%20MALSCHI%202014.pdf>, 2014
5. O.V. Singh, R.K. Jain, Phytoremediation of toxic aromatic pollutants from soil, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 63, 128–135, 2003
6. M.I. Lone, Z.-l. He, P.J. Stoffella, X.-e .Yang, Phytoremediation of heavy metal polluted soils and water: Progresses and perspectives, *Journal of Zhejiang University SCIENCE B*, 9, 210–220, 2008
7. W.W. Wenzel, Rhizosphere processes and management in plant-assisted bioremediation (phytoremediation) of soils, *Plant and Soil*, 321, 385–408, 2009
8. S. Dubey, M. Shri, A. Gupta, V. Rani, D. Chakrabarty, Toxicity and detoxification of heavy metals during plant growth and metabolism, *Environmental Chemistry Letters*, 16, 1-24, 2018
9. R.A. Chirakkara, C. Cameselle, K.R. Reddy, Assessing the applicability of phytoremediation of soils with mixed organic and heavy metal contaminants, *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 15, 299–326, 2016
10. J.H. Lee, An overview of phytoremediation as a potentially promising technology for environmental pollution control, *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 18, 431–439, 2013
11. M.N.V. Prasad, Phytoremediation of metal-polluted ecosystems: hype for commercialization, *Russian Journal of Plant Physiology*, 50, 686–701, 2003

12. L. Liu, W. Li, W. Song, M. Guo, Remediation techniques for heavy metal-contaminated soils: Principles and applicability, *Science of The Total Environment*, 633, 206-219, 2018
13. A. Cristaldi, G. Oliveri Conti, E. Hea Jho, P. Zuccarello, A. Grasso, C. Copat, M. Ferrante, Phytoremediation of contaminated soils by heavy metals and PAHs. A brief review, *Environmental Technology & Innovation*, 8, 309-326, 2017
14. C.D. Jadia, M.H. Fulekar, Phytoremediation of heavy metals: recent techniques, *African Journal of Biotechnology*, 8, 921-928, 2009
15. H. Ali, E. Khan, M. A. Sajad, Phytoremediation of heavy metals—Concepts and applications, *Chemosphere*, 91, 869-881, 2013
16. M. Z. Rehman, M. Rizwan, S. Ali, Y.Sik Ok, W. Ishaque, Saifullah, M. F. Nawaz, F. Akmal, M. Waqar, Remediation of heavy metal contaminated soils by using *Solanum nigrum*: A review, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 143, 236-248, 2017
17. E.G. Papazoglou, A.L. Fernando, Preliminary studies on the growth, tolerance and phytoremediation ability of sugarbeet (*Beta vulgaris* L.) grown on heavy metal contaminated soil, *Industrial Crops and Products*, 107, 463-471, 2017
18. E. Morillo, J. Villaverde, Advanced technologies for the remediation of pesticide-contaminated soils, *Science of The Total Environment*, 586, 576-597, 2017
19. Q. Chaudhry, P. Schröder, D. Werck-Reichhart, W. Grajek, R. Marecik, Prospects and limitations of phytoremediation for the removal of persistent pesticides in the environment, *Environmental Science and Pollution Research*, 9, <https://doi.org/10.1007/BF02987313>, 2002
20. M.R. Palmroth, P.E. Koskinen, A.H. Kaksonen, U. Münster, J. Pichtel, J.A. Puhakka, Metabolic and phylogenetic analysis of microbial communities during phytoremediation of soil contaminated with weathered hydrocarbons and heavy metals, *Biodegradation*, 18, 769–782, 2007
21. V.S. Adki, J.P. Jadhav, V.A. Bapat, At the cross roads of environmental pollutants and phytoremediation: a promising bio remedial approach, *Journal of Plant Biochemistry and Biotechnology*, 23, 125–140, 2014
22. A.O. Fayiga, U.K. Saha, Arsenic hyperaccumulating fern: Implications for remediation of arsenic contaminated soils, *Geoderma*, 284, 132-143, 2016
23. M. A. Ashraf, I. Hussain, R. Rasheed, M. Iqbal, M. Riaz, M.S. Arif, Advances in microbe-assisted reclamation of heavy metal contaminated soils over the last decade: A review, *Journal of Environmental Management*, 198, Part 1, 132-143, 2017

24. M. Nikolić, S. Stevović, Family Asteraceae as a sustainable planning tool in phytoremediation and its relevance in urban areas, *Urban Forestry & Urban Greening*, 14, 782-789, 2015
25. X. Yang, Y. Feng, Z. He, P.J. Stoffella, Molecular mechanisms of heavy metal hyperaccumulation and phytoremediation, *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 18, 339-353, 2005
26. M. James, V. Oosten, A. Maggio, Functional biology of halophytes in the phytoremediation of heavy metal contaminated soils, *Environmental and Experimental Botany*, 111, 135-146, 2015
27. N. Sarwar, M. Imran, M.R. Shaheen, W. Ishaque, M.A. Kamran, A. Matloob, A. Rehim, S. Hussain, Phytoremediation strategies for soils contaminated with heavy metals: Modifications and future perspectives, *Chemosphere*, 171, 710-721, 2017
28. Sima Bargrizana, Ronald J. Smernika, Rob W. Fitzpatrickb, Luke M. Mosleyb, *The application of a spectrophotometric method to determine pH in acidic (pH < 5) soils*, *Talanta*, Vol. 186, Pages 421–426, 2018
29. Thomas Drobnik, Lucie Greiner, Armin Keller, Adrienne Grêt-Regamey, *Soil quality indicators – From soil functions to ecosystem services*, *Ecological Indicators*, Vol. 94, Part 1, Pages 151-169, 2018,
30. Krishna Kumar Yadav, Neha Gupta, Amit Kumar, Lisa M. Reece, Neeraja Singh, Shahabaldin Rezaia, Shakeel Ahmad Khan, *Mechanistic understanding and holistic approach of phytoremediation: A review on application and future prospects*, *Ecological Engineering*, Vol. 120, Pages 274-298, 2018
31. Fenfen Zhang, Li Li, Yaping Ding, Yaping Wang, *Application of Functionalized ZnSe Nanoparticles to Determinate Heavy Metal Ions*, *Journal of Fluorescence*, Vol. 20, pages 837–842, 2010
32. Sam Azimi, Philippe Cambier, Isabelle Lecuyer, Daniel Thevenot, *Heavy metal determination in atmospheric deposition and other fluxes in northern France agrosystem*, *Water, Air, and Soil Pollution*, Vol. 157, pages 295–313, 2004
33. Vasileios Antoniadis, Efi Levizou, Sabry M. Shaheen., Yong Sik Okc, Abin Sebastian, Christel Baum, Majeti N.V. Prasad, Walter W. Wenzel, Jörg Rinklebe, *Trace elements in the soil-plant interface: Phytoavailability, translocation, and phytoremediation—A review*, *Earth-Science Reviews*, Vol. 171 pages 621–645, 2017
34. Biao Song, Guangming Zeng, Jilai Gong, Jie Liang, Piao Xu, Zhifeng Liu, Yi Zhang, Chen Zhang, Min Cheng, Yang Liu, Shujing Ye, Huan Yi, Xiaoya Ren, *Evaluation*

methods for assessing effectiveness of in situ remediation of soil and sediment contaminated with organic pollutants and heavy metals, Environment International Vol. 105, pages 43–55, 2017

35. Khalid A. Alaboudi, Berhan Ahmed, Graham Brodie, *Phytoremediation of Pb and Cd contaminated soils by using sunflower (Helianthus annuus) plant*, Annals of Agricultural Sciences, Vol. 63, pages 123–127, 2018
36. Yan-de Jing, Zhen-li He, Xiao-e Yang, J Zhejiang, *Role of soil rhizobacteria in phytoremediation of heavy metal contaminated soils*, Univ Sci B., Vol.8, pages 192–207, 2007
37. A. Korre, *Statistical and spatial assessment of soil heavy metal contamination in areas of poorly recorded, complex sources of pollution*, Stochastic Environmental Research and Risk Assessment, Vol. 13, pages 260-287, 1999
38. Valérie Page, Laure Weisskopf, Urs Feller, *Heavy metals in white lupin: uptake, root-to-shoot transfer and redistribution within the plant*, New Phytologist, Vol.171, Pages 329-341, 2006
39. M.M. Lasat, *Phytoextraction of metals from contaminated soil: A review of plant/soil/metal interaction and assessment of pertinent agronomic issues*, Journal of Hazardous Substance Research, Vol. 2, pages 1-25, 2000
40. Waqas Zulfiqar, Muhammad Asad Iqbal, Mehwish Khalid Butt, *Pb²⁺ ions mobility perturbation by iron particles during electrokinetic remediation of contaminated soil*, Chemosphere, Vol. 169, pages 257-261, 2017
41. Vimla Sheoran, Attar Singh Sheoran, Poonam Poonia, *Factors Affecting Phytoextraction: A Review*, Pedosphere 26, Vol. 2, pages 148–166, 2016
42. Malschi Dana, *Tehnologii avansate de bioremediere*, Suport de curs si lucrari practice , 2015
43. George Estefan, Rolf Sommer, John Ryan, *Methods of Soil, Plant, and Water Analysis: A manual for the West Asia and North Africa region*, Third Edition, International Center for Agricultural Research in the dry areas, 2013
44. W. Wu, P. Wu, F. Yang, D. Sun, D. Zhang, Zhou Yi, *Assessment of heavy metal pollution and human health risks in urban soils around an electronics manufacturing facility*, Sci. Total Environ., Vol. 630, pages 53-61, 2018
45. Willscher, S., Mirgorodsky, D., Jablonski, L., Ollivier, D., Merten, D., Büchel, G., *Field scale phytoremediation experiments on a heavy metal and uranium*

- contaminated site, and further utilization of the plant residues*, Hydrometallurgy 131-132, pages 46–53, 2013.
46. Wang, A.S., Angle, J.S., Chaney, R.L., Delorme, T.A., Reeves, R.D., 2006. Soil pH effects on uptake of Cd and Zn by *Thlaspi caerulescens*. *Plant Soil* 281, 325–337.
47. Zhou, H., Zhou, X., Zeng, M., Liao, B.H., Liu, L., Yang, W.T., Wu, Y.M., Qiu, Q.Y., Wang, Y.J., 2014. Effects of combined amendments on heavy metal accumulation in rice (*Oryza sativa* L.) planted on contaminated paddy soil. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 101, 226–232.
48. Sheoran, V., Sheoran, A.S., Poonia, P., *Factors affecting phytoextraction: a review*, *Pedosphere* 26, pages 148–166, 2016
49. Zeng, F., Ali, S., Zhang, H., Ouyang, Y., Qiu, B., Wu, F., Zhang, G., *The influence of pH and organic matter content in paddy soil on heavy metal availability and their uptake by rice plants*. *Environ. Pollut.* Vol. 159, pages 84–91, 2011
50. Fritioff, A., Kautsky, L., Greger, M., *Influence of temperature and salinity on heavy metal uptake by submersed plants*, *Environ. Pollut.* Vol. 133, pages 265–274, 2005
51. Bhargava, A., Carmona, F.F., Bhargava, M., Srivastava, S., *Approaches for enhanced phytoextraction of heavy metals*, *J. Environ. Manage.* Vol. 105, pages 103–120, 2012
52. Sinha, R.K., Herat, S., Tandon, P., Singh, S.N., Tripathi, R.D., *Phytoremediation: role of plants in contaminated site management*, *Environmental Bioremediation Technologies*. Springer, Berlin, pages 315–330, 2007
53. Tangahu, B.V., Abdullah, S.R.S., Basri, H., Idris, M., Anuar, N., Mukhlisin, M., *A review on heavy metals (As, Pb, and Hg) up-take by plants through phytoremediation*, *Int. J. Chem. Eng.* Pages 1–31, 2011
54. Prof. Vasile Sandu - *Savinesti - pagini monografice*, Editura Alfa, 2004

Director de proiect,

Prof.univ.dr.ing. Ecaterina Andronescu

Doctorand Chimist,

Oana Ionela Ungureanu

