



ACADEMIA OAMENILOR DE ȘTIINȚĂ DIN ROMÂNIA

Evaluarea riscului de bioacumulare a compușilor toxici (pesticide, metale grele, etc.) la nivelul solului și al plantelor

Raport de activitate final

Director de Proiect:

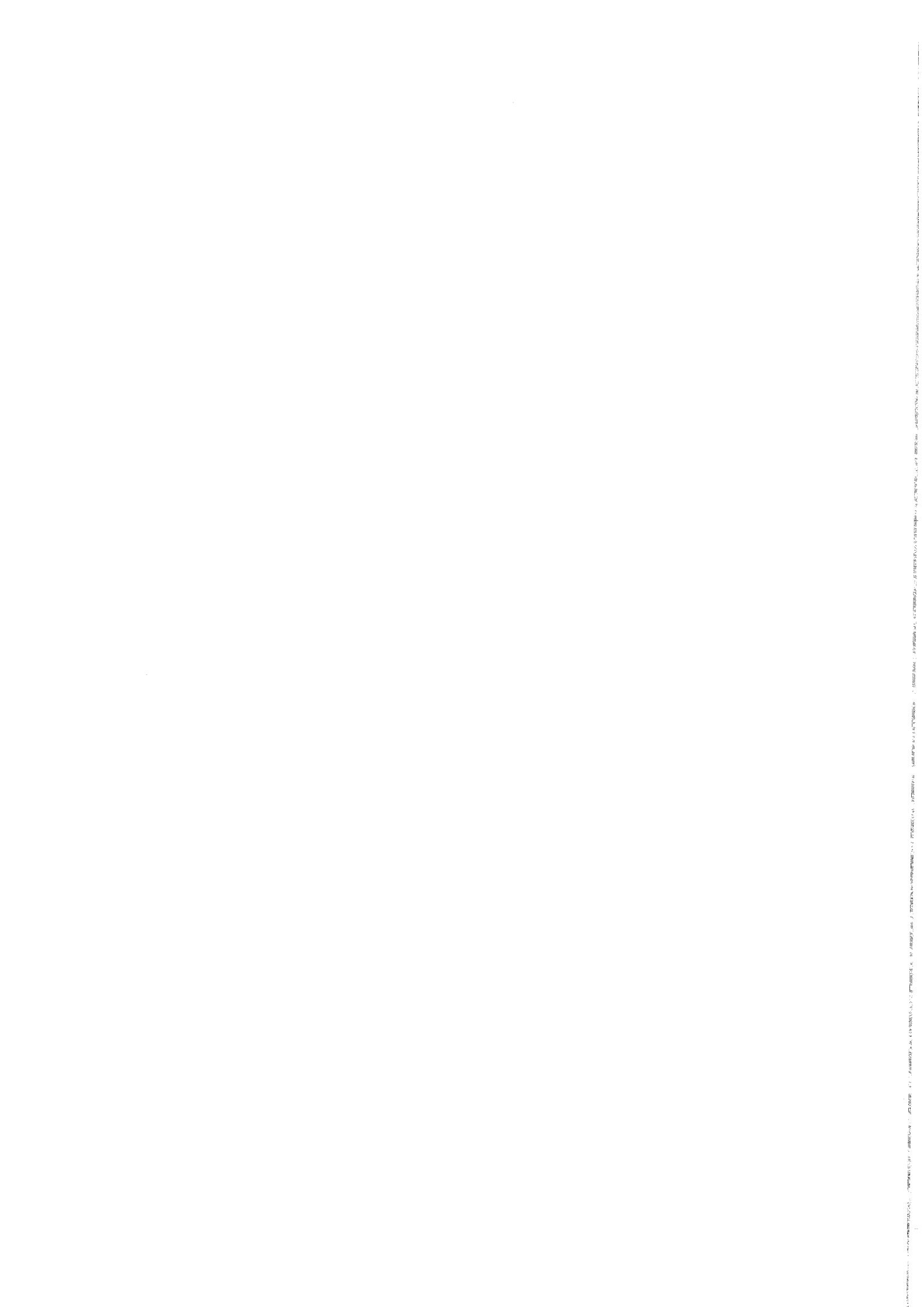
Prof. Univ. Dr. Ing. Andronescu Teaterina

Cercetători:

Dr. Ing. Spoială Angela

Chim.drd. Ilie Cornelia-Ivana

NOIEMBRIE 2019





ACADEMIA OAMENILOR DE ȘTIINȚĂ DIN ROMÂNIA

Evaluarea riscului de bioacumulare a compușilor toxici (pesticide, metale grele, etc.) la nivelul solului și al plantelor

Raport de activitate final

Director de Proiect:

Prof. Univ. Dr. Ing. Andronescu Ecaterina

Cercetător:

Dr. Ing. Spolală Angela

NOIEMBRIE 2019



Cuprins

I. Contaminarea solurilor și a apelor cu metale grele și alți compuși toxici	1
I.1. Detalii despre poluarea solurilor.....	1
I.2. Clasificarea tipurilor de poluare și poluanți	3
II. Fitoremedierea, stadiul cunoașterii și tehnologii.....	13
II.1. Stadiul cunoașterii.....	13
II.2. Tehnologii de remediere	14
I. Tehnici fizico-chimice de remediere.....	15
II. Tehnici biologice de remediere.....	16
III. Avantajele și perspectivele tehnicilor de fotoremediere.....	21
IV. Parte experimentală.....	23
IV.1. Modul de lucru	27
IV.2. Rezultate și discuții	30
VI. Efectele toxice ale metalelor grele, pesticidelor și nanomaterialelor asupra sănătății umane și asupra mediului înconjurător	36
VII. Legislația privind contaminarea cu diverși contaminanți (metale grele, pesticide și nanomateriale).....	49
VIII. Concluzii finale.....	55
Bibliografie.....	57

I. Contaminarea solurilor și a apelor cu metale grele și alți compuși toxici

I.1. Detalii despre poluarea solurilor.

“Solul este fundamental vieții pe pământ”.

Chiar dacă în acest moment deținem multe informații legate de soluri, numai un număr foarte restrâns de oameni ar înțelege cu adevărat această afirmație. Procentul celor care muncesc pământul a scăzut dramatic în ultimul secol, astfel, experiența celor care aveau contact direct cu solul a scăzut în majoritatea regiunilor. Solul prezintă interes diferit pentru fiecare dintre noi, iar nevoia fiecăruia la accesul constant și sigur la aer, apă, energie și surse de alimente este primordială. Cu toate acestea, societatea umană în ansamblu depinde mai mult ca niciodată de produsele din sol, precum și de serviciile intangibile pe care le oferă pentru menținerea biosferei [1].

“Poluarea solului” se referă la prezența în sol a unei sau a unor substanțe chimice la o concentrație mai mare decât cea normală sau care nu se regăsesc în mod natural în sol, cu efecte adverse asupra oricărui organism nevizat. Poluarea solului nu poate fi evaluată în mod direct sau percepută vizual, astfel o putem considera un pericol “ascuns”. Raportul privind starea resurselor mondiale ale solului (SWSR) au identificat poluarea solului ca fiind una dintre principalele amenințări care afectează solurile globale și ecosistemelor furnizate de acestea [2].

Diversitatea contaminanților evoluează în mod constant datorită dezvoltărilor agrochimice și industriale, astfel, transformarea biologică a compușilor organici din sol în diverși metaboliți diferiți, ajută solurile examinate să identifice contaminanții dificili, cât și costisitori. Efectele contaminării solului depind, de asemenea, de proprietățile solului, deoarece acestea controlează mobilitatea, biodisponibilitatea și timpul de retenție al contaminanților [1].

Industrializarea, războaiele, mineritul și intensificarea agriculturii au lăsat o “moștenire” a solurilor contaminate în întreaga lume. Încă de la expansiunea urbană, solul a fost folosit pe post de groapă în care au fost revărsat deșeurile solide și lichide. Se considera că fiind îngropate și nevăzute, solurile contaminante nu ar prezenta nici un risc pentru sănătatea oamenilor sau pentru mediu și ar dispărea. Principalele surse de poluare ale solului sunt antropice, ce au rezultat din acumularea contaminanților în soluri și care au atins niveluri îngrijorătoare [2].

Poluarea solului este o problemă alarmantă. A fost identificată ca a treia amenințare majoră pentru funcțiile solului, iar prezența anumitor poluanți poate produce, de asemenea, dezechilibre nutritive și acidifierea solului, fiind două aspecte majore identificate în Raportul privind resursele solului din lume [1].

Singura estimare cu privire la poluarea solului a fost elaborată în 1990 de către Centrul de Informații și Referințe Internaționale ale Solului (ISRIC) cât și Programul Națiunilor Unite în Protecția Mediului (UNEP), care precizează faptul că 22 milioane de hectare de pământ au fost afectate de poluare. În concordanță cu Ministerul de Protecția Mediului din China, 16% din tot solul chinez și 19% din solul folosit în agricultură este considerat ca fiind poluat. De asemenea, există aproximativ 3 milioane de situri poluate în Aria Economică Europeană și în țările din Vestul Balcanilor (EEA-39) și peste 300 de situri poluate și contaminate din Statele Unite ale Americii ce sunt incluse pe Lista Priorităților Naționale (US EPA, 2013). Numărul total de soluri contaminate de-a lungul Australiei se estimează la 80000, acest număr este totuși estimativ, ajutându-ne să înțelegem efectele anumitor activități asupra solurilor, și nu reflectă situația actuală a poluării asupra în lume, astfel evidențiază insuficiența informațiilor cât și diferențele în înregistrarea siturilor poluate din toate regiunile geografice. În țările cu venituri mici și medii, lipsa datelor și a informațiilor face ca una dintre cele mai mari probleme globale ale lumii să fie invizibilă pentru comunitatea internațională, astfel este nevoie urgentă de o imagine de ansamblu pentru a implementa o evaluare unitară și globală a poluării solului [2].

Termenul "contaminarea solului" a fost frecvent utilizat ca sinonim pentru poluarea solului. Grupul tehnic interguvernamental pentru soluri (ITPS) din cadrul Parteneriatului Global pentru Sol (GSP) a formalizat definițiile celor doi termeni. Contaminarea solului apare atunci când concentrația unui produs chimic sau substanță este mai mare decât în mod natural, dar nu provoacă neapărat daune, pe când poluarea solului, se referă la prezența unei substanțe chimice sau a unei substanțe la o concentrație mai mare decât cea normală, care are efecte adverse asupra oricărui organism nevizat [2].

O problemă dificilă de stabilit este definiția de "concentrație normală". Poate fi mai ușor de identificat concentrațiile periculoase pentru substanțele produse de om care nu apar în mod natural în soluri, dar poate fi o provocare pentru a identifica concentrația pentru metalele grele și

metaloide care pot proveni din dezagregări de roci și minerale. În acest caz, este necesar ca materialul, clima și viteza de dezagregare să fie luate în considerare înainte de stabilirea limitelor.

În plus, agrotehnica și acțiunile manageriale pot afecta nivelul de fond al emanațiilor naturale din sol. Când ne referim la nivelurile recomandate, observăm diferențe mari de la o țară la alta și de la regiune la alta, altfel, apar diferențe nu numai de valoare ci și în numele utilizat pentru definirea acelei valori, a concentrațiilor acceptate cât și a concentrațiilor estimate. Din acest motiv, realizarea unui studiu global privind starea reală a poluării solului și realizarea unor comparații este extrem de complexă. Cu toate acestea, este una dintre principalele provocări când se face o evaluarea regională sau globală a poluării solului. Identificarea altor strategii și tehnici utilizate în diferite părți ale lumii pentru a evalua și a aborda poluarea solului este necesar un acord al oamenilor de știință cu privire la evaluarea definițiilor și conceptelor de interes. Utilizarea unei limbaj comun și simplificat ar conduce, de asemenea, la o mai bună înțelegere a problemei poluării solului [2].

I.2. Clasificarea tipurilor de poluare și poluanți

Surse naturale de poluare. Este esențial să se distingă valorile de fond față de valorile inițiale atunci când se definește amploarea contaminării în zonele în care legislația de mediu nu a stabilit încă limite de intervenție pentru toate matricele de mediu. Valorile de fond indică un conținut natural geogen, în timp ce valorile inițiale indică conținutul real al unui element în mediul superficial în orice punct dat. Concentrațiile de fond din solurile unei regiuni vor fi puternic legate de fracțiunea pedo-geochimică și de dinamica mediului care a condus la formarea solului. Prin urmare, utilizarea mediilor sau a intervalelor globale nu este adecvată în determinarea nivelelor de fond la nivel regional sau local. De exemplu, metalele grele din sol pot varia de la două la trei ordine de mărime, având în vedere variația naturală a concentrației în urme de metale din cadrul tipului de rocă [2].

Multe materiale din sol sunt surse naturale ale anumitor *metale grele* și alte elemente, cum ar fi radionuclizi, care pot prezenta un risc pentru mediu și sănătatea umană la concentrații ridicate. Contaminarea cu arsenic este una dintre problemele majore din întreaga lume. Sursele naturale de arsenic includ erupțiile vulcanice și dezagregările mineralelor și minereurilor care conțin arsenic, dar și zonele mineralizate de arsenopirită (gosani) care apar în mod natural, în urma dezagregării rocilor cu conținut de sulfuri. Multe dintre aceste minerale prezintă o

variabilitate spațială mare și multe dintre ele se pot găsi în concentrații mai mari în straturile mai profunde și cu toate acestea, arsenicul este accesibil atunci când provin din surse naturale [2].

Solurile și rocile sunt, de asemenea, surse naturale ale gazului radioactiv de radon. Difuzarea radonului din straturile profunde spre suprafață este controlată, parțial de structura solului și porozitatea acestuia. Radioactivitatea naturală ridicată se regăsește în rocile acide vulcanice, în special în roci bogate în feldspat și roci bogate în ilită. Gregorić și col. [3] au descoperit emisii ridicate de radon din solurile cu conținut de carbonați mai mult decât din orice alt tip de sol sau de rocă. Date de referință pentru alte radionuclizi naturali din roci și soluri sunt prezentate în Tabelul 1 [4].

Tabelul 1. Activitățile specifice ale radionuclizilor din roci și sol [4]

Rocă/sol	^{40}K	^{226}Ra	^{232}Th
Piatră de nisip	461	35	4
Piatră de argilă	876	n.d.	41
Șist	1000	3000	60
Carbonați	97	<10	5
Roci acide vulcanice	997	37	52
Roci bazice vulcanice	187	10	8
Soluri rezultate din leoss	n.d.	41	54
Soluri rezultate din granit	~1100	65-75	38-72
Soluri rezultate din cuarțit	~300	54-56	63-70
Soluri rezultate din ilit	n.d.	40-70	50-80

Evenimentele naturale, cum ar fi *erupțiile vulcanice* sau *incendii forestiere*, pot provoca poluare naturală atunci când multe elemente toxice sunt eliberate în mediul înconjurător. Aceste elemente toxice includ compușii precum dioxina și hidrocarburi aromatice policiclice (HAPs). A fost identificat un nivel ridicat de metale grele în solurile vulcanice din Réunion, care poate fi asociat cu activitatea vulcanică activă, unde cromul, cuprul, nichelul și zincul prezintă origine pedo-geochimică naturală. Au fost raportate niveluri ridicate de Cr și Ni în solurile vulcanice din Indonezia, asociate, de asemenea, cu origini pedo-geochimice. Totuși, această poluare naturală nu

cauzează, în mod normal probleme de mediu, dar determină capacitatea regenerativă și de adaptare a plantelor. Problemele apar atunci când ecosistemele sunt supuse presiunilor externe, ceea ce le modifică capacitatea de rezistență și răspuns [2].

Hidrocarburile aromatice policiclice (PAHs) pot apărea, de asemenea, în mod natural în soluri. Sunt de obicei de origine cosmogenă, fiind relativ frecvente în probele de praf cosmic și meteoriți, sau derivă din diagenza procesele de alterare a cerurilor conținute în materia organică a solului. Producția biogenică de PAHs este favorizată în condiții reducătoare. *Azbestul natural* (NOA) este un mineral fibros care se găsește în mod natural în solurile formate din rocă ultramafică, în special serpentină și amfibolă. Principalul risc asociat cu NOA este inhalarea azbestului, atunci când oamenii execută activități de extracție, în timp ce prezența sa naturală în sol reprezintă un risc neglijabil pentru mediu. Cu toate acestea, NOA poate fi ușor dispersat prin eroziunea vântului, iar mobilizarea acestora va depinde de caracteristicile materialelor care conțin azbest, de proprietățile solului, de umiditate și de condițiile meteorologice locale. Problemele de mediu cauzate de NOA apar atunci când este eliberat din solurile din apropierea zonelor urbane, deoarece azbestul este o substanță cancerigenă, prezentând un risc ridicat pentru sănătatea umană atunci când este inhalat [2].

Surse artificiale de poluare. Principalele surse antropice de poluare a solului sunt substanțele chimice utilizate sau produse în urma activităților industriale, deșeurii menajere și municipale, inclusiv ape uzate, produse agrochimice și produse derivate din benzină (Figura 1). Aceste substanțe chimice sunt eliberate în mod accidental în mediul înconjurător, de exemplu prin scurgerile de petrol sau prin scurgerile de la depozitele de deșeurii sau intenționat, precum utilizarea îngrășămintelor și pesticidelor, irigarea cu ape reziduale netratate sau prin aplicarea nămolurilor de epurare a apelor reziduale [2].

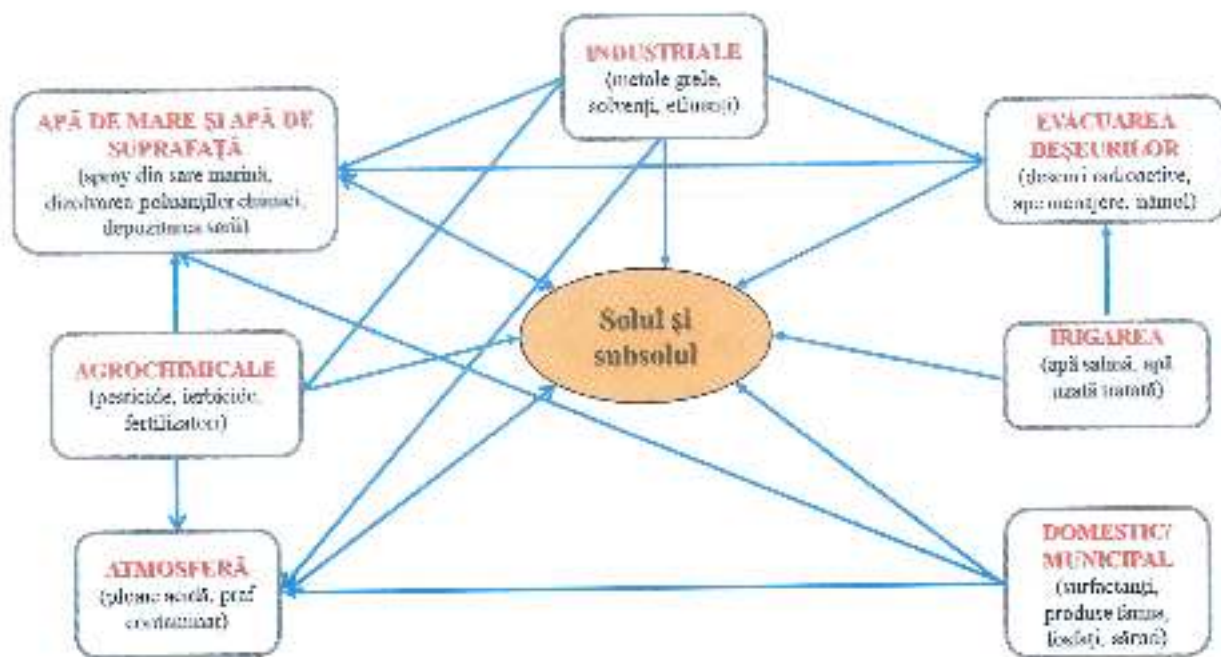


Figura 1. Corelația dintre sol și contaminarea chimică a subsolului [3]

Activitățile industriale degajă poluanți în atmosferă, apă și sol. Gazele poluante și radionuclizii sunt eliberați în atmosferă și pot pătrunde în sol în timpul unei ploii acide sau prin depuneri atmosferice; losetele terenuri industriale pot fi, de asemenea considerate poluate din cauza depozitării chimice încercute sau deversării directe de deșeuri în sol; apă și alte fluide utilizate pentru răcirea utilajelor în centralele termice și multe altele procesele industriale pot fi evacuate înapoi în râuri, lacuri și oceane, provocând poluare termică și stragerea metalelor grele și a clorului care afectează viața acvatică și alte corpuri din apă. Metalele grele din activitățile antropogene sunt, de asemenea, frecvente în locurile industriale și pot apărea din praf și scurgeri de materii prime, deșeuri, produs finit, cenușă de combustibil și incendii [5].

În conformitate cu Directiva Europeană referitoare la prevenirea și controlul integrat al poluării (IIPC), activitățile potențial poluante pot fi grupate în șase categorii principale: 1) industria energetică; 2) producția și prelucrarea metalelor; 3) industria minerelelor; 4) industria chimică și instalațiile chimice; 5) gestionarea deșeurilor; și 6) alte activități (care includ producția de hârtie și carton, fabricarea fibrelor sau textilelor, tăbăcirea pieilor, abatoarele, creșterea intensivă a păsărilor domestice sau a porcilor, instalațiile care utilizează solvenți organici și producția de carbon sau de grafit) [6].

Salinizarea, o altă amenințare majoră la adresa solurilor globale, afectează multe solurile din apropierea activităților industriale, în principal cele asociate cu cloralcali, textile, sticlă, producția de cauciuc, prelucrarea pieilor de animale și tăbăcirea pieilor, prelucrarea metalelor, farmaceutice, petrol și gaze de foraj, fabricarea pigmentului, fabricarea ceramicii și producția de săpun și detergent [7].

Încă din cele mai vechi timpuri, *mineritul* a avut un impact major asupra solului, a apei și a biotei. Există multe documente unde pot fi găsite informații cu privire la contaminarea solurilor asociate cu activitățile de minerit din întreaga lume [5]. Procedul de topire a metalelor folosit în separarea mineralele produce mulți poluanți în sol. Instalațiile miniere și de topire eliberează în mediul înconjurător cantități uriașe de metale grele și alte elemente toxice; acestea persistă pentru perioade lungi de timp, mult după încheierea acestor activități [2].

Deșeurile miniere sunt depozitate în steril (rocă sterilă), formate în principal din particule fine care pot avea diferite concentrații în metale grele. Aceste particule poluate pot fi dispersate prin eroziunea vântului și a apei, uneori ajungând și pe solurile agricole. De exemplu, Mileusnić și col. [8] au raportat niveluri ridicate de plumb și cupru în câmpurile agricole situate în apropierea unui baraj de steril din Namibia. Cromul și nichelul prezent în concentrații toxice în solurile agricole din apropierea deșeurilor abandonate de cromit-azbest din India are ca rezultat un risc crescut de îmbolnavire a oamenilor și a animalelor.

Dezvoltarea pe scară largă a *infrastructurii*, cum ar fi locuințele, drumurile și căile ferate, a contribuit considerabil la degradarea mediului. Efectele lor evident negative asupra solului sunt izolarea și uzura solului. În afară de aceste amenințări cunoscute, un alt impact major din cadrul activităților de infrastructură îl constituie intrarea în sol a diferiților poluanți. În ciuda faptului că prezintă o amenințare majoră, poluarea solului datorată diferitelor activități de infrastructură a primit o atenție foarte mică în ceea ce privește planificarea și evaluarea impactului [2].

Activitățile legate de *transportul* în centrele urbane și în jurul acestora reprezintă una dintre principalele surse de poluare a solului, nu numai datorită emisiilor provenite de la motoarele cu ardere internă care ajung pe sol la o distanță mai mare de 100 m de depunerile atmosferice și de scurgerile de benzină, cât și activitățile și schimbările care rezultă din acestea ca un întreg [9]. Stropirile generate de precipitații în trafic și a scurgerilor de apă, pot fi semnificative în cazul în care sistemul de drenare nu este bine întreținut, astfel pot fi translocate

particule bogate în metale grele de la coroziunea părților vehiculului, a pneurilor și abraziunii cu caldarâmul sau cu alți poluanți, cum ar fi hidrocarburile aromatice policiclice, cauciucul și compușii derivați din produsele plastice. Poluarea solului asociată drumurilor și autostrăzilor este deosebit de importantă, în special asupra solurilor urbane și periurbane, deoarece poate constitui o amenințare majoră atunci când producția de alimente se desfășoară în acele zone. Depozitarea foliară și absorbția prin rădăcini, cât și transferul în țesuturile supraterane a metalelor grele biodisponibile sunt principalele procese observate în solul de pe marginea drumului. Pășunatul în solurile de pe marginea drumului este, de asemenea, destul de comună, iar ingerarea solului și a plantelor contaminate constituie un potențial transfer de nutrienți al poluanților care afectează sănătatea animală și umană [2].

Depozitarea deșeurilor municipale în gropile de gunoi, legale sau nelegale, și descărcarea apelor uzate netratate în mediu sunt surse importante de metale grele, compuși organici puțin biodegradabili și alți poluanți care pot pătrunde în sol. În majoritatea țărilor dezvoltate, reglementările stricte controlează eliminarea și reciclarea deșeurilor, solide și lichide, dar există țări în care tratarea și eliminarea reziduurilor reprezintă încă un risc pentru mediu și pentru sănătatea oamenilor.

Multe produse chimice de uz casnic, în special cele utilizate în cantități vrac, cum ar fi detergenții și produsele de îngrijire personală (PPCP), ajung, de asemenea, ca deșeuri sanitare. Solidele bio generate în urma tratării apelor reziduale municipale prezintă o modalitate de eliminare a multor PPCP-uri, iar pătrunderea acestora poate introduce potențial negativ acestor contaminanți în medii terestre și acvatice. Folosirea istorică și continuă a DDT-ului pentru controlul bolilor transmise prin vectori, cum ar fi malaria, a condus la poluarea solurilor în zonele urbane și periurbane [10].

Materialele plastice pot ajunge în sol și sistemele acvatice prin stațiile de tratare ale apelor uzate, dar pot fi suspendate și transportate de vânt de pe depozitele de deșeuri și devin astfel dispersate pe calea aerului. În câmpurile agricole, unde se regăsește o cantitate mare de plastic se utilizează practica numită mulcire. Prezența și efectele materialelor plastice în ecosistemele și organismele acvatice sunt bine documentate; cu toate acestea, riscurile pentru sănătatea umană și ecosistemele terestre de la utilizarea polimerilor și a produselor din plastic

trebuie încă evaluate. Încă nu au fost efectuate destule studii cu privire la prezența materialelor plastice (sub forma de micro sau nanoparticule) din sol [2].

Utilizarea apelor reziduale tratate pentru irigarea agricolă este comună în regiunile aride și semiaride ca o soluție a deficitului de apă. În Israel, de exemplu, peste 80% din apele menajere municipale sunt reutilizate și 26% din producția de legume din Pakistan este irigată folosind ape reziduale. Datorită deficitului de apă din zonele aride din Spania a fost adoptată soluția de a utiliza apele reziduale, dar este și o modalitate de a adăuga substanțe nutritive, astfel a condus la o creștere a productivității culturilor. Cu toate acestea, utilizarea apei reziduale poate fi o problemă în țările în care nu există ghiduri și legislație privind calitatea apei. Utilizarea necorespunzătoare a apelor reziduale poate duce la depunerea de metale grele, săruri, PPCP și agenți patogeni, dacă nu sunt complet eliminați după tratare sau în cazurile în care apa uzată este lăsată netratată [2].

Sursele agricole ale poluanților în sol includ sursele agrochimice, cum ar fi îngrășămintele, gunoii de grajd și pesticidele (Figura 2). Următoarele metale, cum ar fi, Cu, Cd, Pb și Hg, sunt, de asemenea, considerate poluanți ai solului, deoarece pot afecta metabolismul plantelor și pot scădea productivitatea culturilor. Sursele de apă pentru irigații pot, de asemenea, provoca poluarea solului dacă sunt constituite din ape uzate și ape menajere. Excesul de azot și metalele grele nu reprezintă doar o sursă de poluare a solului, ci și o amenințare la adresa securității alimentare, a calității apei și a sănătății umane, atunci când acestea intră în lanțul alimentar [1].



Fig 2. Poluarea solului datorată aplicării necorespunzătoare a metalelor grele în agricultură [2]

Aplicarea excesivă a *îngrășămintelor* și a bălegarului de grajd sau utilizarea ineficientă a principalelor substanțe nutritive (N și P) de îngrășămintele sunt principalii factori care contribuie la problemele de mediu legate de agricultură. Acești doi nutrienți sunt o sursă de poluare difuză. Excesul de azot poate fi, de asemenea, pierdut în atmosferă prin gazele cu efect de seră, iar excedentul de fosfor contribuie la eutrofizarea surselor de apă învecinate. Folosirea îngrășămintelor excesiv poate duce la salinitatea solului, acumularea de metale grele, eutrofizarea apei și acumularea de nitrați, care poate fi o sursă de poluare a mediului, dar și o amenințare la adresa sănătății umane. Industria de îngrășămintele este, de asemenea, considerată o sursă de metale grele cum ar fi Hg, Cd, As, Pb, Cu, Ni și Cu și radionuclide naturale cum ar fi ^{238}U , ^{232}Th și ^{210}Po . Manipularea și gestionarea adecvată a îngrășămintelor este esențială pentru evitarea poluării solului [11].

Compostul și deșeurile animale sunt o sursă importantă de nutrienți. Acestea contribuie la realizarea unei economii circulare, reducând impactului cu mediu al deșeurilor și la creșterea conținutului de materie organică și azot în sol, reducând în același timp contribuțiile externe în

agroecosisteme. Xia și col. [12] au raportat o creștere generală de 4,4% a producției de plante în cazul înlocuirii parțiale a bălegarului fertilizatori sintetici. Substituția a favorizat asimilarea de azot și a altor nutrienți și a redus semnificativ pierderile de azot prin volatilizare, eroziune și levigare, în principal datorită proprietății sale de eliberare lentă a nutrienților și de stimulare microbiană a azotului biodisponibil. Cu toate acestea, creșterea randamentului depinde de bălegarul de grajd și de tipurile de cultură luate în calcul. În plus, compostul și bălegarul sunt mari surse de materie organică [2, 12].

În ciuda potențialului pe care *metalelor grele* îl au în agricultură, există suficiente dovezi științifice privind creșterea conținutului lor în mediul înconjurător, dar și a agenților patogeni și a reziduurilor de antibiotice veterinare, ceea ce conduce la proliferarea bacteriilor rezistente la antimicrobiene în solurile modificate cu bălegar de grajd. Metalele grele din bălegarul de grajd provin în special din furaje, în timp ce antibioticele sunt utilizate pentru prevenirea și tratarea bolilor, cât și folosirea lor în factori de creștere. Nicholson și col. [13] au efectuat un inventar asupra terenurilor agricole din Anglia și Țara Galilor pentru a determina principalele surse de metale grele. După depunerea atmosferică, care este sursa principală de poluare, bălegarul de grajd și nămolul de epurare au fost identificate ca fiind surse importante de contaminare. Acestea au fost deosebit de importante pentru contaminarea cu Zn, Cu, Ni, Pb și Cr [2].

În studiul prezentat, 183 furaje pentru animale și 85 de probe de gunoi de grajd au fost colectate de la ferme comerciale din Anglia și Țara Galilor și analizate pentru a determina conținutul lor de metale grele (zinc, cupru, nichel, plumb, cadmiu, arsen, crom și mercur). Concentrațiile de zinc și cupru au variat de la 150 - 2920 mg Zn/kg materie uscată și 18 - 217 mg Cu/kg materie uscată în hrana porcilor, în funcție de vârsta porcilor. În furajele pentru păsări, concentrațiile au variat de la 28 - 4030 mg Zn/kg materie uscată și 5 - 234 mg Cu/kg materie uscată, iar hrana găinilor ouătoare prezintă, în general, un conținut mai mare de metale grele decât hrana pentru pui. Concentrațiile de Zn și Cu din furajele pentru bovine de lapte au fost mult mai mici decât în furajele pentru porci și păsări. Gunoiul de la porc conține de obicei c.500 mg Zn/kg materie uscată și c.360 mg Cu/kg materie uscată, ce reflectă concentrațiile de metale din furaje. Concentrațiile normale din gunoiul de la păsări au fost de c.400 mg Zn/kg materie uscată și c.80 mg Cu/kg materie uscată, iar la gunoiul de la bovine de c.180 mg Zn/kg materie uscată și

c.50 mg Cu/kg materie uscată. Conținutul de substanță uscată colectată din nămolul rezultat de la bovine și porci indică concentrațiile în limite normale de metale grele [14].

Pesticidele sunt substanțe sau amestecuri de substanțe destinate prevenirii, distrugerii sau controlului oricărui poluant care dăunează sau interferă cu producerea, prelucrarea, depozitarea, transportul sau comercializarea produselor alimentare, produselor agricole, lemnului și produselor din lemn. Pesticidele reprezintă un grup de poluanți de sine stătător. Acestea au fost eliberate intenționat în mediul înconjurător la scară mai largă încă din timpul celui de-al doilea război mondial, când au fost descoperite proprietățile insecticide ale DDT-ului. Utilizarea pesticidelor a contribuit la asigurarea unei alimentații pentru o populație în creștere, similar cu utilizarea nutrienților; totuși, utilizarea excesivă a pesticidelor poate avea efecte negative asupra sănătății umane și asupra mediului. Efectele negative asupra organismelor solului au fost studiate pe scară largă, iar problemele de sănătate au fost legate de expunerea la pesticide și la alte substanțe agrochimice. Efectele negative asupra sănătății umane, pot fi prezente chiar și în cazul expunerii pe termen scurt la pesticide [2].

Poluarea mediului înconjurător reprezintă o problemă globală, atât pentru oameni cât și pentru animale. Deșeurile rezultate din mediul industrial pătrund în sistemele de creștere a animalelor, ulterior în lanțul trofic. Acest aspect întâlnit în țările dezvoltate este adesea atribuit industrializării. De asemenea, în țările dezvoltate, impactul poluării din mediul domestic și sălbatic este datorat folosirii poluanților chimici. Recent, poluarea cu metale grele a devenit o problemă serioasă în ceea ce privește sănătatea oamenilor. Deșeurile sub formă de metale grele rezultate din industrie alterează apa potabilă, solul, furajele și produsele alimentare. Metalele grele toxice precum Cd, Pb și Hg afectează funcțiile biologice, cât și sistemul hormonal și creșterea. Multe dintre metalele grele se acumulează în una sau mai multe organele din corpul animalelor, fiind transmise prin intermediul lanțului trofic cauzând probleme serioase de sănătate. Acești poluanți sunt acumulați în organele vitale precum ficat și rinichi, având efecte adverse și asupra animalelor domestice. Pesticidele, metalele grele, cât și alte produse agrochimice sunt sursa majoră de toxicitate a fermelor animale. Impactul poluării asupra animalelor prezintă serioase pierderi economice. Toxicitatea metalelor grele prezintă probleme majore asupra sănătății, datorită potențialului de bioacumulare prin intermediul lanțului trofic poate cauza efecte adverse asupra creșterii animalelor și sănătății umane. În general, efectele

adverse ale acestor elemente toxice depind în special de concentrația dietetică a elementului respectiv, de absorbția elementului în sistem, de controlul homeostatic al corpului față de acest element, cât și de speciile de animale implicate. Există multe metale grele care se pot acumula în unul sau mai multe organe ale corpului cu perioadă de înjumătățire diferită. Aceste metale grele cu potențial toxic asupra sănătății publice prezintă, de asemenea posibilitatea de intoxicare cronică sau acută, cât și transferarea bolii la generația următoare cu potențial toxic. Aproximativ 5 milioane de oameni mor din cauza bolilor cauzate de ingerarea apei potabile impure, iar incidența poluării apelor cu metale grele a atins un nivel alarmant de așa natură, încât activiștilor de mediu li se pare dificil să aplice măsurile de control efectiv. Metalele grele neesențiale prezintă direct sau indirect efecte adverse în cadrul activităților biologice. Prezența acestor metale în apă îi afectează calitatea, care eventual va influența sănătatea umană [15, 16].

II. Fitoremedierea, stadiul cunoașterii și tehnologii

II.1. Stadiul cunoașterii

Fitoremedierea implică procesul de bioremedierea ce are loc prin intermediul componentelor de mediu având ca scop decontaminarea solurilor, apelor și aerului prin ajutorul plantelor verzi. Fitoremedierea este o tehnologie de eliminare a unor produși toxici din mediul înconjurător, care poate fi aplicată atât compușilor toxici organici (pesticide, bifenili policlorurați, hidrocarburi aromatice policiclice), cât și celor anorganici (în special metale grele, izotopi radioactivi) prezenți în sol, apă sau aer [17].

Așadar, termenul de fitoremediere corespunde unor tehnologii diversificate pe bază de plante (naturale sau modificate genetic), pentru a curăța mediul contaminat. Procesul de fitoremediere utilizează în special plantele verzi (de exemplu, *Thlaspi caerulescens*, *Brassica juncea*, *Helianthus annuus*) și lemnoase (de exemplu, *Salix spp*, *Populus spp*), deoarece acestea pot îndepărta, absorbi sau anihila diverși contaminanți din mediu, datorită capacității lor de transport și de acumulare a contaminanților. În plus, fitoremedierea face posibilă evitarea eliminărilor siturilor contaminate, reduce riscul de dispersare a contaminanților în diverse medii, dar și decontaminarea siturilor cu mai multe categorii de poluanți [18, 19].

Fitoremedierea este una dintre cele mai comune tehnici de bioremediere in situ pentru a face față problemelor de mediu legate de concentrațiile mari de metale grele din corpurile de apă.

Principala dificultate în exploatarea poluării cu metale grele (mercur, plumb, nichel, crom, zinc, etc.) se datorează faptului că acestea nu pot fi biodegradate odată ajunse în apă. Deci, persistența lor nedefinită în mediul înconjurător (și acumularea lor ulterioară în organisme vii) poate fi combătută numai cu o îndepărtare corespunzătoare din apă. Fitoremedierea se referă la utilizarea oricărui tratament care folosește organisme naturale (în acest, caz plante și alge) pentru epurarea apei contaminate cu metale grele. Principalele sale avantaje se bazează pe eficacitatea plantelor de a extrage substanțele chimice din mediul înconjurător (capacitatea binecunoscută a materialelor biologice de a îndepărta și de a acumula metale grele din soluții prin intermediul mecanismelor de adsorbție), cât și costul redus în comparație cu alte tehnici (utilizarea de materiale ieftine, cum ar fi macroalgele naturale și microalgele ca bioadsorbante). Tehnicile obișnuite de fitoremediere se bazează pe adăugarea masei de alge în regiunile cu concentrații ridicate de metale grele, astfel încât capacitatea bioadsorbantă a algelor poate reduce contaminarea metalelor grele în zona lor de influență [20].

II.2. Tehnologii de remediere

Intoxicarea cu metalele grele cauzează boli cancerigene și cronice. Consumul uman de Pb, Cd și Zn cauzează afecțiuni respiratorii și leziuni ale inimii, creierului și rinichilor. Metalele grele provoacă toxicitate în moleculele biologice în trei moduri diferite, prin producerea de specii reactive, blocând grupurile funcționale și înlocuind ionii metalici de bază. Toxicitatea metalelor grele asupra plantelor conduce la creșterea rapidă, la randament scăzut și la aberațiile în funcțiile metabolice. Creșterea ratei de producere a speciilor de oxigen reactiv (ROS) este cel mai evident rezultat al toxicității metalelor grele asupra plante și inducerea de stres oxidativ conduce la dezmembrarea membranei. Contaminarea cu metalelor grele poate, de asemenea, să schimbe comunitatea microbiană nativă, care în cele din urmă distruge proprietățile sale biochimice [16].

Decontaminarea solurilor cu conținut de metale grele reprezintă o problema a reglementărilor legislative de mediu. In situ și ex-situ sunt cele două abordări care se practică pentru decontaminarea solurilor afectate de metale grele. Decontaminarea ex-situ a solurilor poluate se efectuează prin tehnici fizico-chimice convenționale dar costisitoare. Cu toate acestea, remedierea in situ prin intermediul plantelor a solurilor afectate de metale grele este o metodă economică și ecologică ce depinde de biodisponibilitatea metalelor grele. Procesele de recuperare a solurilor contaminate cu metale grele sunt clasificate în procese fizice, chimice și

biologice. Aplicarea acestor metode este limitată datorită cerințelor mari de energie și efectelor negative asupra structurii și productivității solului. Microorganismele se aplică în cazul restaurării solului afectat de metale grele. Utilizarea plantelor pentru recuperarea solului este însă benefică deoarece acestea extrag metale grele din sol și restabilesc solul la un nivel sănătos [16, 18].

I. Tehnici fizico-chimice de remediere

Metodele fizice de recuperare a solului includ înlocuirea solului și procesele de desorbție termică. Înlocuirea solului include utilizarea solului fără contaminanți pentru a înlocui solul poluat cu scopul de a dilua nivelul poluanților. Există trei tipuri de înlocuire a solului:

- i) Solul contaminat este îndepărtat și este introdus un sol nou
- ii) Solul contaminat este săpat și poluanții sunt răspândiți în straturile de adâncime
- iii) Pământul nou importat este adăugat în solul contaminat.

În desorbția termică, solul contaminat este încălzit pentru a volatiliza poluanții. Solul contaminat este excavat și tratat într-un desorbitor termic. Vaporii contaminați sunt colectați de echipamentul de colectare a gazelor. Desorbția termică este divizată în desorbție la temperatură scăzută și la temperatură ridicată. Tehnologia de remediere chimică a solului contaminat cu metale grele include tehnici de imobilizare și spălare a solului. Tehnicile de imobilizare implică aplicarea agenților de legare organică și anorganică în solul contaminat pentru stabilizarea contaminanților prin intermediul proceselor naturale de sorbție, precipitare și complexare. Procesele de imobilizare in-situ sunt preferate datorită contribuției scăzute de forță fizică și de energie [16, 18].

Solidificarea și stabilizarea. Solidificarea și stabilizarea sunt tehnologii de remediere care evită sau încetinesc eliberarea metalelor grele sau a altor contaminanți. Aceste metode împiedică solubilizarea metalelor grele prin legare. Solidificarea implică amestecarea materialului contaminat cu agentul de legare care determină fixarea materialului contaminat. Agenții de legare anorganici includ lut, zeolit, cărbune, oxizi de Fe/ Mn, carbonat de calciu, cenușă zburătoare și ciment, cât și agenți de legare organici ce includ îngrășăminte, compost și bitum. Agenții de legare organici și anorganici pot fi utilizați combinat. Mecanismul dominant al

imobilizării metalului include precipitarea de hidroxizi în mediu solid. Solidificarea implică amestecarea materialului contaminat cu agenți de legătură, care au de asemenea reacții chimice cu poluanții pentru a împiedica scurgerea acestora în mediul înconjurător [16].

Vitrificarea. În vitrificare, solul contaminat cu metale este încălzit la temperaturi ridicate pentru a reduce mobilitatea metalelor grele. În timpul acestui proces, temperatura ridicată poate provoca volatilizarea compușilor organici și a unor metale cum ar fi Hg care trebuie colectat, iar restul sunt transformate în produs asemănător sticlei inerte. Există trei clase majore de procese de vitrificare care includ metodele electrice, termice și în plasmă. Vitrificarea in-situ este preferată față de procesul ex-situ, unde pot fi aplicate diferite surse de energie. În acest proces, un curent electric trece prin solul contaminat folosind electrozi ce sunt inserați în sol. O sistem de patru electrozi este numită topitură, iar o singură topire poate decontamina până la 1000 de tone de sol poluat [16].

Spălarea solului. Spălarea solului include adăugarea de solvenți, cât și metode mecanice de curățare a solului contaminat cu metale grele. În această tehnică, porțiunea fină de sol este separată de solul grosier, astfel se determină reducerea volumului de sol contaminat. Volumul de sol contaminat poate fi tratat prin alte tehnologii de curățare, în timp ce un volum mai mare de sol curat poate fi gestionat prin utilizare ca umplutură. O gamă largă de contaminanți din sol poate fi tratată prin spălarea solului, inclusiv solul contaminat cu metale grele. Spălarea solului include un procedeu de spălare in-situ cu solvenți de spălare, urmat de extracția metalelor grele prin aplicarea procesului ex-situ pe suspensia de sol. Eficacitatea acestui proces depinde de potențialul spălării cu solvenți folosiți în dizolvarea metalelor grele existente în sol. Solvenții sunt utilizați în funcție de natura contaminanților prezenți în sol. O gamă extinsă de substanțe chimice sunt aplicate ca solvenți pentru spălarea solului și includ acizii organici, compuși chelați, surfactanți și cosolvenții [16].

II. Tehnici biologice de remediere

Abordarea tehnicii de remediere pe cale biologică este durabilă din punct de vedere ecologic prin modul de recuperare a solului contaminat cu metale grele ce include bioremedierea, fitoremedierea și combinarea celor două tehnici.

Bioremedierea. Obiectivul principal al recuperării microbiene a metalelor grele din solul poluat este de a immobiliza și de a reduce biodisponibilitatea metalelor. Metalele grele nu pot fi degradate de microorganisme, dar pot fi transformate într-o altă formă datorită proprietăților lor fizice și chimice. Eficiența remedierii microbiene variază funcție de tipul de metal greu și de microorganism. Complexarea extracelulară, acumularea intracelulară, reacțiile de reducere-oxidare, cât și precipitarea sunt mecanisme de remediere microbiană. Degradarea microbiană este, de asemenea, un instrument de remediere a solului contaminat cu metale grele [16, 21].

Biosorbția este cel mai important mecanism de remediere microbiană. Materialele extracelulare determină immobilizarea metalelor grele prin legarea de grupurile funcționale anionice de suprafață. Forțele de legătură dintre ionii metalici și suprafețele celulare includ legătura covalentă, forțele Vander Waals și interacțiunile electrostatice [16].

Fitoremedierea. Obiectivul metodelor de recuperare a solului are ca scop găsirea de soluții care să fie ecofriendly. Fitoremedierea este denumită și agro-remediere, remediere botanică sau remediere verde. Fitotoremedierea este o abordare ecologică și un mod durabil de recuperare a solului în comparație cu tehnicile convenționale de remediere ale solului [22]. Conceptul de fitoremediere a fost introdus pentru prima dată în 1983 și încă de atunci această tehnică se află în faza de testare. Fitoremedierea este o abordare optimă pentru tratarea solurilor contaminate cu metale mici și medii și poate fi aplicată în combinație cu alte metode tradiționale de remediere a solului pentru îndepărtarea eficientă a contaminanților [16, 23].

Fitoremedierea este un mecanism prietenos cu mediul în care plantele cu creștere rapidă sunt utilizate pentru a elimina, menține sau a furniza contaminanți netoxici în sol sau apă [22]. Este o modalitate estetică, economică și ecologică de a detoxifica contaminanții. Fitoremedierea poate fi utilizată cu succes atunci când speciile de plante pot absorbi prin frunze și stoca o concentrație ridicată de metale grele în lăstari. Tehnologia de fitoremediere este grupată în cinci subclase, incluzând fitostabilizarea, fitostimularea, fitotransformarea, fitofiltrarea și fitoextracția [16, 24].

În ultimi anii, utilizarea tehnologiilor de fitoremediere a crescut foarte mult, datorită faptului că folosește o metodă alternativă ecologică și ieftină pentru remedierea mediului decât tehnicile tradiționale. Încă din anul 1999 și din 2000, costul fitoremedierii este foarte scăzut în comparație cu resursele necesare utilizării tehnologiilor convenționale precum putem observa în

Tabelul 2, cum ar fi excavarea și cămășirea solului în depozitele de deșeurii, spălarea solului cu apă și solubilizații, vitrificarea solului contaminat la temperaturi ridicate, separarea electrochimică, solidificarea prin utilizarea agenților de stabilizare [18].

Tabelul 2. Costul funcție de tipul de tratare al solului [18]

Tratamentul aplicat	Costul (\$/ tonă)	Factor suplimentare
Vitrificare	75-425	Monitorizare pe termen lung
Depozitarea deșeurilor	100-500	Transport, excavare, monitorizare
Tratamentul chimic	100-500	Reciclarea contaminanților
Electrociterica	20-200	Monitorizare
Fitoremедиere	5-40	Monitorizare

Fitostabilizare. Fitostabilizarea, fitoimobilizarea sau fitorestaurarea sunt o abordare de inactivare bazată pe plante folosite în tratarea solului contaminat cu metale. Obiectivul acestei tehnici se referă la reducerea mobilității și a biodisponibilității metalelor grele și, prin urmare, limitează reducerea acestora și intrarea în apele subterane și, respectiv, în lanțul trofic. Plantele joacă rol secundar în procesul de fitostabilizare în comparație cu modificările solului. Această tehnică implică imobilizarea fizică și chimică a contaminanților de metal prin sorbția lor în rădăcini și fixarea cu diferite tipuri de sol. Substanțele organice, solidele bio, mineralele argiloase și îngrășămintele fosfatice reprezintă cele mai des întâlnite în procedeele de imobilizare a metalelor grele din solurile contaminate. Principalele obiective ale plantelor folosite în acest procedeu sunt reducerea percolației apei, limitarea contactului cu contaminanții, reducerea eruziunii solului și scăderea migrației contaminanților. Fitostabilizarea este o strategie de gestionare și nu un mod de lungă durată, deoarece contaminanții de metal finali persistă în sol [16, 18].

Fitostimulare. Fitostimularea, denumită și rizodegradare este dezintegrarea poluanților organici în rizosferă cu activitate microbiană crescută. Rizosferele se referă la volumul solului de aproximativ 1 mm din jurul rădăcinii și este influențată de activitatea rădăcinii. În rizosferă, activitatea microbiană este îmbunătățită în moduri diferite:

- i) Exudatele rădăcinii care conțin aminoacizi și carbohidrați îmbogățesc microorganismele indigene;
- ii) Rădăcinile asigură aprovizionarea cu oxigen în rizosferă pentru transformările aerobe;

- iii) Biomasa rădăcinii a sporit disponibilitatea carbonului organic;
- iv) Ciupercile Mycorrhizae cauzează degradarea compușilor care nu pot fi defalcate pe bacterii;
- v) Plantele furnizează habitat pentru o populația microbială dezvoltată [16, 18].

Fitotransformarea. Fitotransformarea este denumită și fitodegradare și se referă la degradarea compușilor organici, fie prin procesele metabolice ale plantelor sau enzimelor produse de plante care nu depind de comunitatea microbială. Astfel, plantele pot fi considerate ca fiind “ficatul” verde din biosferă. Fitodegradarea este benefică numai în cazul degradării compușilor organici. Eliberarea compușilor volatili în atmosferă prin transpirația plantelor se numește fitovolatilizare. În această tehnică, plantele absorb contaminanții din sol, transformându-i în compuși volatili și apoi îi elimină în atmosferă. Această tehnică este limitată la compuși organici și Hg, cât și de Se metale grele [16, 18, 25].

Fitofiltrarea. Fitofiltrarea implică folosirea rădăcinilor pentru recuperarea apelor de suprafață, a apelor subterane și a apelor uzate cu nivel scăzut de contaminanți. În primul rând, plante se alimentează cu apă contaminată pentru a aclimatiza amplasamentul și apoi aceste plante sunt transferate în situl contaminat pentru a îl remedia. Când rădăcinile devin saturate, acestea sunt recoltate. Fitofiltrarea poate fi și o rizofiltrare (folosind rădăcini de plante), blastofiltrarea (răsaduri) sau caulofiltrarea (lăstari de plante). În aceste tehnici, contaminanții devin adsorbți, adsorbând sau precipitând în apele subterane. Exudații rădăcinii modifică pH-ul rizosferelor și poate provoca precipitarea metalelor pe rădăcinile plantei. În rizofiltrare, atât plantele terestre cât și cele acvatice cu creștere rapidă pot fi implementate pentru extracția Cd, Cr, Cu, Ni, Pb și Zn. Majoritatea plantelor terestre sunt folosite datorită sistemului lor fibros și rădăcinilor lungi [16, 18, 25].

Fitoextracția. În fitoextracție, plantele cu creștere rapidă sunt implementate pentru a elimina metalele grele din mediul înconjurător (sol și apă). Fitoextracția implică două abordări: continuă sau naturală, cât și chimice. Fitoextracția continuă este o abordare care include îndepărtarea metalelor grele prin rețeaua de rădăcini și apoi îndreptată spre țesuturile din partea superioară a planteice se regăsesc deasupra solului. Biomasa de plante recoltată poate fi utilizată pentru producerea de biogaz sau pot fi, de asemenea, și arse. Biomasa vegetală arsă poate fi utilizată pentru recuperarea metalelor, fixate în cărămizi sau dispuse în terenuri pustii. Această

tehnică este cunoscută și sub denumirea de extracție de metale (phytomining). Această abordare este cea mai bună pentru a reduce concentrația de metal contaminanți din sol prin rădăcini și lăstari de plante fără a afecta proprietățile solului. Metalele pot fi recuperate din instalație prin intermediul plantelor recoltate. Sistemul de prelevare continuă poate reduce nivelul de contaminanți din sol [16, 18, 25].

Plantele utilizate pentru fitoextracția ar trebui să aibă să crească rapid, să aibe o biomasă ridicată și o rețea extinsă de rădăcini și ar trebui să suporte și să rețină cantități mari de metale grele. Fitoextracția utilizează hiperacumulatori naturali. Hiperacumulatorii sunt acele plante utilizate pe amplasamentele metalifere. Hiperacumulatorii sunt speciile de plante (*Brassica juncea*, *Helianthus annuus*, *Festuca arundinacea*, *Populus spp.*) care au dezvoltat mecanisme ce permit tolerarea unor concentrații mari de metale, care ar fi toxice pentru alte organisme. Unele specii, precum *Brassicaceae*, sunt foarte buni hiperacumulatori, *Thlaspi caerulescens* sau o toleranță bună la Cd și Zn datorită fitochelatinelor, care permit chelarea cu diferiți ioni metalici, reducând astfel concentrația în citosol și permit depozitarea în vacuole [18]. Fitoextracția implică diferite procese precum:

- (i) Unele fracții metalice se absorb pe suprafața rădăcinii
- (ii) Metalele biodisponibile intră în rădăcini prin membrana celulară
- (iii) Frațiuni mici de metale sunt preluate de rădăcini și imobilizate în vacuole
- (iv) Metalele mobile din rădăcini intră în xilem
- (v) Metalele sunt translocate de la rădăcini la țesuturile din tulpini și frunze [16, 25].

Fitoextracția este o tehnologie ecologică și prezintă următoarele avantaje importante:

- nu afectează / modifică peisajul;
- păstrează conservarea și, în consecință, ecosistemul;
- principala tehnică de fitoremediere este îndepărtarea metalelor grele din sol, sedimente și apă;
- este, de asemenea, considerată o tehnică comercială promițătoare, deoarece este ieftină.

Cu toate acestea, deși prezintă unele avantaje, există unii factori care limitează metabolizarea fitoextracției:

- o biodisponibilitate scăzută a metalului în rizosferă;
- o rată de absorbție mai scăzută a metalului de rădăcini;
- metalele sunt reținute în rădăcini [16, 18].

III. Avantajele și perspectivele tehnicilor de fitoremediere

Fitoremedierea este cea mai ieftină tehnologie folosită în tratarea solurilor contaminate cu metale grele. Această tehnologie emergentă este de aproximativ 60-80% mai ieftină în comparație cu cea fizico-chimică ce conține tehnici convenționale. Biomasa de plante recoltată după fitoextracție poate fi utilizată în producerea de bioenergie. Fitoremedierea este o tehnologie promițătoare de purificare a solurilor contaminate cu metale grele. Dar, această tehnică are și unele dezavantaje, cum ar fi rata lentă de creștere a speciilor de plante care acumulează metale grele, cât și biodisponibilitatea scăzută a metale grele, dar și o perioadă lungă de timp necesară fitoremedierii prin intermediul plantelor [16].

Fitoremedierea este un domeniu de cercetare în curs de dezvoltare și este limitat la câteva studii de teren. Rezultatele pot fi diferite în diverse condiții precum cele din seră sau teren. Procesul de fitoremediere la nivelul câmpului este afectat de diferiți factori, cum ar fi distribuția neuniformă a poluanților, pH-ul solului, agenții patogeni, substanțele nutritive, umiditatea și temperatura. Pentru punerea în aplicare a acestei tehnologie trebuie testată pe sol. Pentru folosirea cu succes a acestei tehnologii este necesară identificarea acelor specii de plante care au o producție mărită de biomasă și o capacitate ridicată de acumulare a metalelor grele [16, 26].

De asemenea, se pot obține beneficii suplimentare datorită folosirii plantelor modificate genetic cu scopul de a maximiza eficiența purificării față de un anumit contaminant, atât utilizarea cât și riscurile acestora ar trebui evaluate de la caz la caz. Având în vedere beneficiile potențiale, nu există nici o îndoială că tehnicile de fitoremediere reprezintă o alternativă valabilă la metodele fizico-chimice, atât din punct de vedere economic, cât și din punct de vedere al mediului. O cunoaștere mai completă a potențialităților și limitărilor fitoremedierea cu siguranță poate crește utilizarea acestei tehnici în viitorul apropiat pentru remedierea solului [18].

În continuare vor fi prezentate informații cu privire la dezvoltarea cunoașterii în domeniul protecției mediului, în special punându-se accent pe implicațiile pe care le conferă compușii toxici asupra sănătății umane, cât și asupra plantelor, iar rezultate vor fi corelate cu evaluarea riscului de bioacumulare a compușilor toxici asupra apelor și solurilor.

IV. Parte experimentală

În acest capitol se va prezenta un studiu de caz efectuat cu scopul de a se observa bioacumularea diversilor contaminanți (pesticide, metale grele și nanoparticule) pe probe de grâu. Probele de grâu au fost puse la încolțit la sfârșitul lui octombrie 2019 pentru o perioadă de aproximativ 3 săptămâni. Grâul folosit la analize este grâul integral 100%, fără aditivi sau conservanți, specia comună *Triticum aestivum*. Grâul integral este o sursă importantă de proteine și fibre, conține numeroase vitamine precum A, B, E, K, D, complexul de vitamine B: B1, B3, B5, cât și minerale: seleniu, mangan, calciu, magneziu, sodiu, clor, sulf, siliciu, cobalt, cupru, iod, și 9 aminoacizi esențiali. În continuare vor fi prezentate tabelat probele expuse la diverși contaminanți. Probele prezentate în tabel au fost tratate/ expuse la diverși contaminanți precum, surse de nanoparticule și metale grele, dar și pesticide.

Tabelul 3. Prezentarea probelor expuse la diverși contaminanți

Nr.crt.	Denumire probă	Nr.crt.	Denumire probă
1.	Proba - Martor	1.	Proba - Îngrășământ Solaris
2.	Proba - NPs Ag	2.	Proba - sursă de Cd
3.	Proba - NPs ZnO	3.	Proba - sursă de Pb
4.	Proba - NPs TiO ₂	4.	Proba - sursă de Hg
5.	Proba - NPs SiO ₂	5.	Proba - Mix A (Solarex, Cd)
6.	Proba - Insecticid Mospilan	6.	Proba - Mix B (Solarex, Pb)
7.	Proba - Fungicid Bravo	7.	Proba - Mix C (Solarex, Hg)
8.	Proba - Insecticid Calypso	8.	Proba - Mix 1 (Solarex, Bravo)
9.	Proba - Insecticid Zebra	9.	Proba - Mix 2 (Zebra, Bravo)
10.	Proba - Erbucid Merlin	10.	Proba - Mix 3 (Mospilan, Bravo)

Merită menționat faptul că probele tratate cu nanoparticule de argint s-au înegrit și nu au crescut semnificativ, cele expuse la sursă de Hg nu a crescut, iar proba martor a crescut cel mai mult dintre toate probele. Probele uatate cu pesticide nu au avut o creștere semnificativă.

Probele au fost păstrate în condițiile din laborator la temperatură și umiditate variabilă. Mai jos vor fi prezentate temperaturile și umiditatea din laborator pe toată perioada expunerii.

Tabelul 4. Umiditatea și temperatura la care au fost expuse probele.

Numar	Data	Temperatura (°C)	Umiditate (%)
1.	28.10.2019	21 ^o C	45%
2.	29.10.2019	24,8 ^o C	40%
3.	30.10.2019	24 ^o C	42%
4.	31.10.2019	22,1 ^o C	42%
5.	01.11.2019	22 ^o C	33%
6.	04.11.2019	23 ^o C	40%
7.	05.11.2019	23,7 ^o C	35%
8.	06.11.2019	24,1 ^o C	31%
9.	07.11.2019	26,2 ^o C	36%
10.	08.11.2019	27,3 ^o C	37%
11.	11.11.2019	27,2 ^o C	33%
12.	12.11.2019	29,9 ^o C	42%
13.	13.11.2019	27,5 ^o C	42%
14.	14.11.2019	26,5 ^o C	44%
15.	15.11.2019	27,2 ^o C	43%

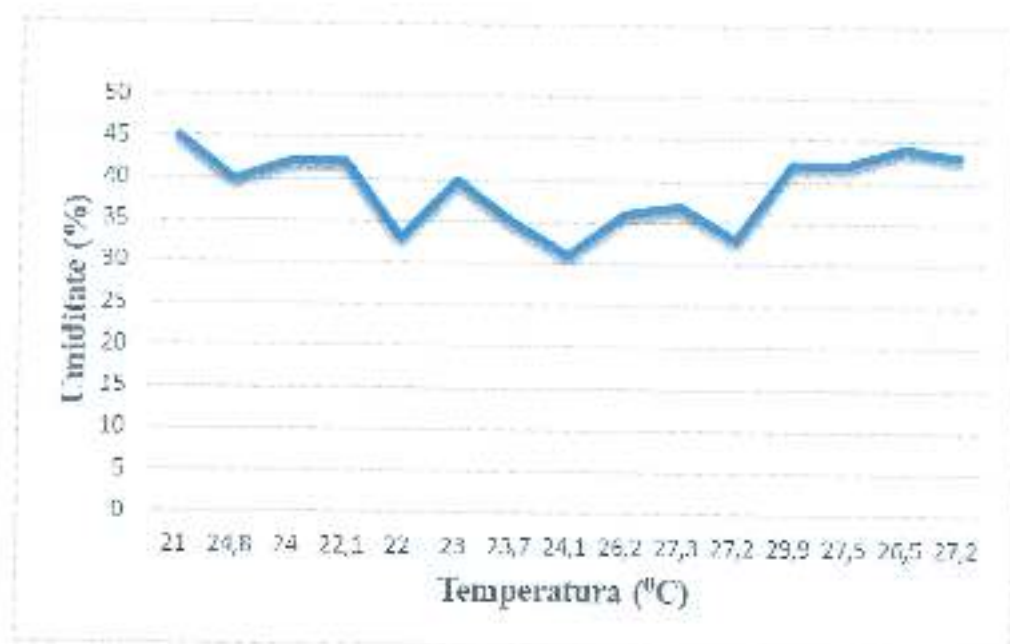


Fig. 3. Reprezentarea grafică a variației temperaturii cu umiditate pe toată perioada expunerii

După cum se observă din graficul prezentat mai sus, putem susține faptul că umiditatea variază funcție de temperatură, dar nu semnificativ, ceea ce înseamnă că nu vor apărea mari modificări în creșterea probelor de grâu.

Concentrația metalelor grele din sol influențează creșterea plantelor, astfel, fiind organisme vii sunt influențate atât de concentrații mari, cât și de concentrații scăzute de metale grele. Prin urmare, există elemente precum: B, Cu, Fe, Mo, Ni și Zn, considerate a fi esențiale în procesul de creștere al plantelor, dar care devin toxice în cantități mari atât pentru plante cât și pentru animale și oameni. Elementele precum As, Cd, Hg și Pb nu prezintă roluri specifice pentru plante sau animale, provocând toxicitate chiar și în concentrații foarte mici. Creșterea plantelor în medii poluate cu metale grele le poate altera atât metabolismul, cât și procesele fiziologice și biochimice, ceea ce va rezulta într-o creștere redusă, biomasă scăzută și acumulare de metale. Plantele pot absorbi metale grele ce se pot acumula în rădăcini și frunze [27, 28].

Tabel 5.Principalele efecte nocive ale metalelor grele asupra plantelor [29]

Metal	Metabolismul plantelor	Efect asupra plantelor
Cd	Element necesar	<ul style="list-style-type: none"> - Fotosinteza - Absorbția apei și a nutrienților - Moarte celulară prin necroză - Proliferare necontrolată a celulelor - Formarea speciilor reactive ale oxigenului
As	Element necesar	<ul style="list-style-type: none"> - Procesul metabolic al frunzelor - Germinarea semințelor
Pb	Element necesar	<ul style="list-style-type: none"> - Creșterea plantelor - Sinteza clorofilei - Uscarea răsadului - Dezvoltarea tulpinii și frunzelor în timpul creșterii incipiente a plantelor
Cr	Element necesar	<ul style="list-style-type: none"> - Diviziunea celulară - Alungirea rădăcinilor - Boli metabolice în timpul germinării semințelor
Zn	<p>Componenta a proteinelor specifice care se leagă de ADN și ARN;</p> <p>-Constituent al enzimelor (oxidoreductază, transferază, enzim hidrolaza) și ribozomilor</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Fotosinteza - Boli genetice - Creșterea plantei - Reglementarea și stabilizarea ADN-ului - Curățarea necrozei
Ni	<p>-Factor cheie în activarea ureazei (metabolismul azotului)</p> <p>-Germinarea semințelor</p> <p>-Asimilarea Fe</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Germinarea semințelor și creșterea răsadurilor prin împiedicarea activității enzimatice a amilazei și proteazei - Înălțimea plantelor și suprafața frunzelor - Inhibă formarea și dezvoltarea laterală a rădăcinii - Distruge aparatul responsabil de fotosinteză - Împiedică faza mitotică a diviziunii celulare la nivelul rădăcinii - Alungirea și creșterea rădăcinii
Cu	<p>-Catalizator în reacții redox din mitocondrii, cloroplaste și citoplasma celulelor</p> <p>-Transportor de electroni în timpul respirației</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Peroxidarea lipidelor - Disturbarea structurală a tilacoidelor membranare - Alungirea celulară - Creșterea răsadului - Fotosinteza

IV.1. Modul de lucru

În cadrul acestui capitol vor fi prezentate metodele de sinteză ale nanoparticulelor, cât și informații cu privire la formarea soluțiilor de pesticide și sursele de metale grele.

Nanoparticulelor de argint au fost sintetizate prin precipitare pornind de la 0,31g azotat de argint dizolvat într-o soluția ce conține 0,5g glucoză dizolvată în 100ml apă distilată. Peste soluția obținută s-a adăugat 1ml NH_3OH în urma căreia se formează nanoparticulele de argint. Din soluția obținută se colectează 25ml pentru tratarea probelor de grâu.

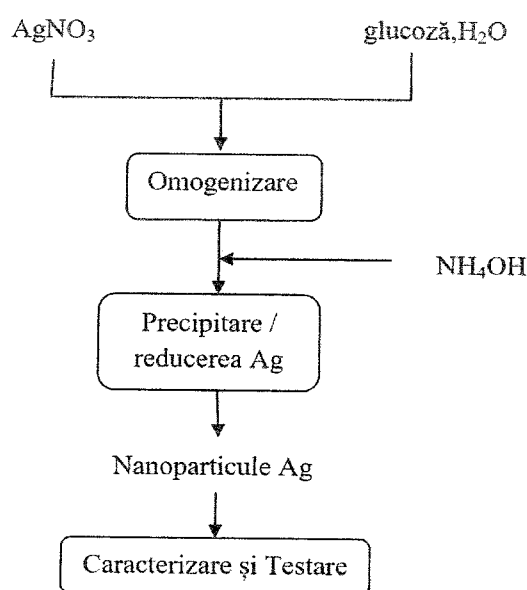


Fig. 4. Sinteza nanoparticulelor de argint

Sinteza nanopulberilor de ZnO s-a efectuat prin precipitarea ZnO pornind de la 5,4g acetat de zinc dizolvat într-o soluție ce conține 0,5g glucoză dizolvată în 100ml apă distilată. Soluția obținută se omogenizează până la dizolvare totală. Peste soluția astfel obținută se adaugă 1ml NH_4OH ceea ce va conduce la formarea unui precipitat alb de ZnO . Soluția obținută se filtrează și se lasă la uscat, apoi se dizolvă 2% în apă distilată pentru a se forma soluția pentru tratarea grâului.

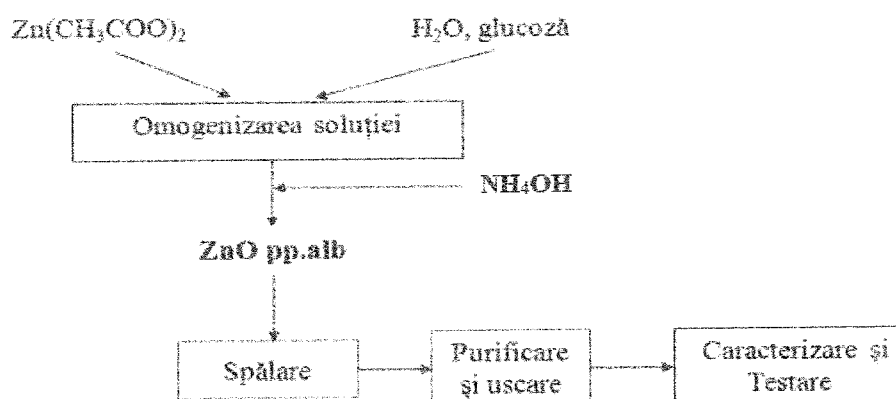


Fig. 5. Sinteza nanoparticulelor de ZnO

Sinteza nanoparticulelor de dioxid de titan s-a realizat prin metoda sol-gel, pornindu-se de la 2g tetraizopropoxid de titan care se amestecă în 100ml apă distilată peste care s-a adăugat 0,5g glucoză. Peste soluția obținută s-a adăugat în picătură, soluție de 0,1M de NaOH până ce pH-ul soluției a ajuns la valoarea de 8-9. În urma uscării gelului se formează pulberea de dioxid de titan. 2% din pulberea obținută se dizolvă în apă distilată pentru a se forma soluția pentru tratarea grâului.

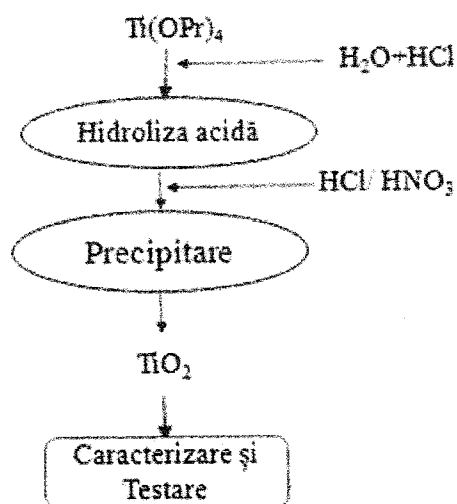


Fig. 6. Sinteza nanoparticulelor de dioxid de titan

Sinteza nanoparticulelor de dioxid de siliciu s-a realizat prin metoda sol-gel, pornindu-se de la 10g tetraortosilicat de sodiu care se amestecă în 10ml apă distilată peste care s-a adăugat 0,5g glucoză. Peste soluția obținută s-a adăugat în picătură, soluție de 0,1M de NaOH până ce pH-ul soluției a ajuns la valoarea de 8-9. În urma uscării gelului se formează precipitatul gălbui de dioxid de siliciu. Se vor prelua 2% din pulberea obținută și se dizolvă în apă distilată pentru a se forma soluția folosită în tratarea grâului.

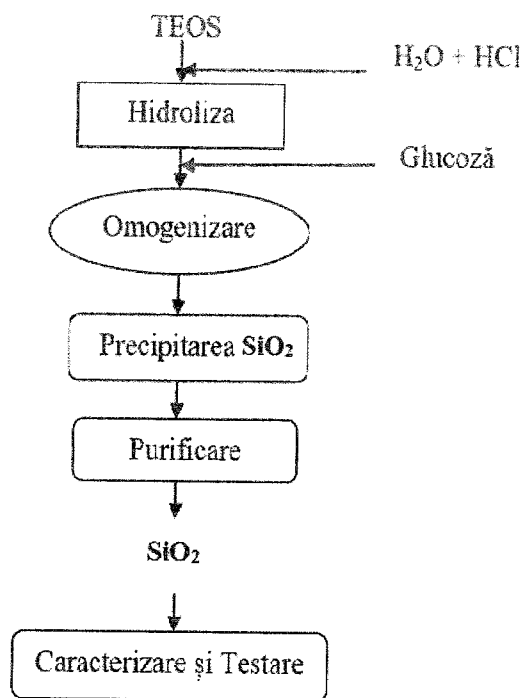


Fig. 7. Sinteza nanoparticulelor de dioxid de siliciu

Formarea soluțiilor de pesticide vor fi prezentate în continuare. Soluția de insecticid Mospilan care are ca substanță activă acetamiprid s-a preparat din 0,0093g dizolvat în 25ml apă distilată. În cazul soluției de fungicid Bravo, cu substanța activă clorotalonil s-a efectuat prin amestecarea a 0,33ml în 25ml apă distilată. Soluția alcătuită din insecticidul Calypso cu substanța activă tiaclopid se formează din 0,006ml dizolvat în 25ml apă distilată. În cazul soluției alcătuită din insecticid Zebra cu substanța activă lambda cihalotrin s-a preparat prin dizolvarea a 0,008ml în 25ml apă distilată. Pentru soluția preparată din erbicidul Merlin cu substanțele active isoxaflutol și terbutilazin se dizolvă 5ml în 25ml apă distilată. În cazul îngrășământului Solaris, soluția se prepară din 0,037g îngrășământ dizolvat în 25ml apă distilată.

În cazul preparării soluțiilor de metale grele, s-au efectuat conform concentrațiilor regăsite în literatură. Astfel, soluția de Pb 5ppm a fost preparată pornindu-se de la sursa de azotat de plumb, iar soluția de Cd 10ppm din azotat de cadmiu, iar cea de Hg 50ppm din clorura de mercur 50ppm. Probele de grâu au fost ulterior tratate cu soluțiile obținute și caracterizate.

IV.2. Rezultate și discuții

În cadrul acestui raport sunt prezentate analizele probelor de grâu tratate cu diverși compuși toxici, printre care au fost alese probele tratate cu nanoparticule cât și cele suse de metale grele. Scopul acestor experimente constă în evaluarea bioacumulării compușilor toxici în părțile componente ale grâului, rădăcină și frunzulițe. În tabelul de mai jos vor fi prezentate probele supuse tratamentului cu nanomateriale și surse de metale grele. Probele de grâu au fost spălate și separate în frunzulițe și rădăcină cum sunt prezentate în tabelul 6.

Tabelul 6. Prezentarea probelor supuse tratamentului

Nr.cri	Denumire probă	Nr.cri	Denumire probă
25	Martor - frunzulițe	35	Solarex - Pb frunzulițe
26	Martor rădăcină	36	Solarex Pb - rădăcină
27	Hg frunzulițe	37	SiO ₂ frunzulițe
28	Pb - frunzulițe	38	SiO ₂ - rădăcină
29	Pb - rădăcină	39	Ag - frunzulițe
30	Cd - frunzulițe	40	Ag - rădăcină
31	Cd rădăcină	41	TiO ₂ - frunzulițe
32	Solarex - Hg frunzulițe	42	LiO ₂ - rădăcină
33	Solarex - Cd frunzulițe	43	ZnO - frunzulițe
34	Solarex Cd - rădăcină	44	ZnO - frunzulițe

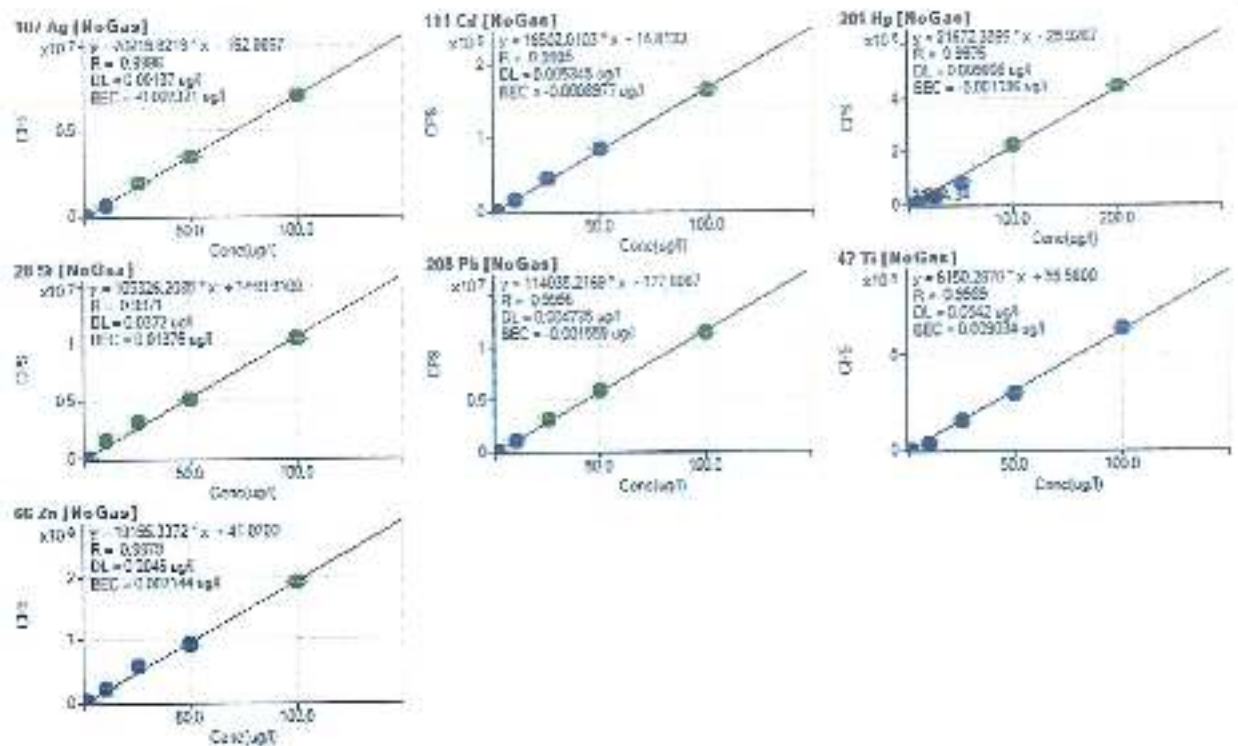
În continuare se va prezenta metoda prin care se va determina bioacumularea compușilor toxici, în special experimentele s-au bazat pe evaluarea metalelor grele din probele prezentate. În continuare vor fi prezentate probele tratate cu metale grele și nanoparticule, cât și pregătirea lor în vederea determinării concentrațiilor de metale grele din probele analizate, analiză efectuată prin tehnica *spectrometriei de masă cu plasmă cuplată inductiv*.

În primă instanță se va prezenta pe scurt descrierea tehnicii: ICP-MS este un tip de spectrometrie de masă, extrem de sensibilă prin care se poate măsura o gamă largă de metale și unele nemetale, la concentrații foarte mici, la nivel de 1-10 parti per trilion (ppt). Spre deosebire de spectrometria de absorbție atomică (AAS), ICP-MS, are capacitatea de a detecta toate elementele simultan. Metoda ICP-MS se bazează pe combinarea plasmei cuplate inductiv, ca metoda de ionizare, cu spectrometria de masă, ca metodă de separare și detecție a ionilor. Întrucât în multe cazuri este nevoie să se determine nu numai cantitatea totală dintr-un anumit element, ci și forma chimică a acestuia, întrucât aceasta are un impact semnificativ asupra biodisponibilității, mobilității și toxicității aceluia element. Combinată cu diverse tehnici de separare cromatografică (cum ar fi cromatografia în gaz sau lichid), metoda ICP-MS este o metodă puternică și versatilă pentru analiza speciilor elementare, inclusive a speciilor izotopice.

Concentrațiile de metale au fost determinate prin utilizarea unui echipament de spectrometrie de masă cu plasmă cuplată inductiv (ICP-MS) Agilent 8800 (Agilent Technologies, Japonia).

Înainte de efectuarea măsurătorilor la ICP-MS, probele au fost uscate, mojarate și cântărite astfel încât cantitatea de probă supusă procesului de digestie în HNO_3 să maxim 500 mg. Probele au fost digerate într-un sistem de microunde (Milestone Ethos , FKV, Bergamo, Italia), la temperatura de 200 °C, timp de 35 minute, putere maximă de 1800 W. După răcire, lichidele de digestie au fost diluate cu apă ultrapură până la 25 ml. Măsurătorile au fost efectuate în funcție de abundențele relative ale fiecărui izotop corespunzător metalelor urmărite (Ag, Cd, Hg, Si, Pb, Ti, Zn), iar cuantificarea rezultatelor s-a făcut prin metoda calibrării externe, folosind o soluție standard multi-element, din care s-au pregătit punctele curbei de calibrare. Curbele de calibrare pentru cei doi izotopi au fost liniare în intervalul 1-200 $\mu\text{g/l}$, coeficienții de corelație R și limitele de detecție (LD) fiind prezentate în Figura 8.

Figura 8. Curbele de calibrare ale izotopilor specifici



Probele supuse tratamentului cu surse de metale grele și nanoparticule analizate prin tehnica spectrometricii de masă cu plasmă cuplată inductiv determină conținutul de metale grele, dar pe lângă aceste metale s-au analizat și în baza standardului de 28 elemente cât și cel de mercur. În tabelele (7 și 8) de mai jos sunt prezentate concentrațiile acestor elemente.

Tabelul 7. Concentrațiile metalelor din standardul de 28 de elemente

Proba	7 Li	9 Be	11 B	23 Na	24 Mg	27 Al	28 Si	39 K	43 Ca	44 Ca	47 Ti	51 V	52 Cr	55 Mn
	Conc. [ug/l]	Conc. [ug/l]	Conc. [ug/l]	Conc. [ug/l]	Conc. [ug/l]	Conc. [ug/l]	Conc. [ug/l]	Conc. [ug/l]	Conc. [ug/l]	Conc. [ug/l]	Conc. [ug/l]	Conc. [ug/l]	Conc. [ug/l]	Conc. [ug/l]
25	0.720516281	0.006842071	27.376833359	1354.162546	12230.42881	49.34588244	371.4546618	OR	6804.02249	7205.334871	40.97471242	1.118678509	5.36253779	326.3645908
26	0.396048152	0.003109882	33.44730354	5489.130909	2468.840932	102.7953246	173.309699	18070.37914	2744.422898	2849.184571	15.54575482	0.824337829	5.875629285	49.66470199
27	0.143747462	0.001658644	11.36764551	564.8089586	2179.800078	18.93323848	151.1824727	18747.93193	830.953161	933.4983832	9.812708887	0.411264038	1.054242607	63.98099582
28	1.478011379	0.005588041	66.86615579	3200.179577	27103.84207	73.49514301	697.5596051	OR	12549.09423	13481.56476	99.87092897	0.773834701	21.12689756	783.4008565
29	0.456493387	0.001451337	14.17848359	3719.146977	3243.09514	86.98891141	240.2771436	25587.76415	4195.003477	4201.877912	19.99031436	0.701133371	3.95743947	78.51284186
30	0.770428448	0.002280753	60.77982947	3562.605814	11215.52653	49.91015947	475.10294	OR	4666.849667	4910.610973	68.19788332	0.876900488	36.31973226	305.6810793
31	0.213535253	0.00248806	23.62789503	3409.122213	2855.88832	44.68560972	173.1517083	8564.069699	1788.071336	2001.92829	40.11009477	0.708131045	2.97048181	104.0499855
32	0.273422018	0.002902488	41.34869852	1511.209984	4009.880807	39.46509673	280.4587883	OR	1188.950099	1379.128916	25.06696031	0.674234877	3.843415613	104.697733
33	0.195084061	0.00621922	51.39631829	956.527572	3870.531981	44.5578651	264.3779839	OR	1225.951376	1418.558454	22.73302378	0.6959695	5.489914077	119.1074357
34	0.201938071	0.001658458	12.76806555	1291.491117	3244.515184	56.58511391	213.2649442	12913.53067	1328.507561	1529.110999	59.20001971	0.583554443	3.185263918	128.4208392
35	0.421341745	0.002073259	37.25057519	1381.547434	6208.40896	53.75982107	358.5526241	OR	2906.265826	3118.11482	35.77634632	0.621540995	4.412240831	182.05564
36	0.210320955	0.00124403	30.10030927	1654.235986	3692.963534	54.24952714	233.4503802	13115.01058	1785.200225	2022.820885	71.71060234	0.562002985	8.550648423	128.0810553
37	0.580789704	0.011610697	15.1075447	OR	5894.514182	25.4764722	476.125513	43024.70851	830.0584283	1007.553287	34.10616788	0.588844085	5.617231687	119.1021896
38	0.790408514	0.004353825	29.38554318	OR	5032.228566	199.3938472	388.9440551	11502.08847	5217.227906	1587.173206	20.02468132	0.521010441	2.110550756	158.5500256
39	0.711258301	0.001036723	13.91653933	947.507143	3929.005176	39.44409828	204.0831504	23773.30723	1388.099454	2286.009296	57.80826406	0.53053609	4.007782354	156.5861365
40	0.1813154	0.001658644	14.97878053	1039.820764	4494.982949	58.08357533	258.2828432	10269.46142	2020.00015	5660.404383	43.62762494	0.447297058	5.632728923	152.7621832
41	0.628832051	0.000414614	19.22288977	778.4381467	10444.06331	37.63617409	331.9347406	37195.9429	5354.761156	3897.057316	2200.112776	0.862369966	4.437655858	258.6382819
42	0.24447204	0.001451337	7.611871994	2334.544126	4005.470472	74.21489438	188.0306284	12193.83935	3714.740275	3608.070807	49.76662304	0.451887192	2.764571327	111.9371226
43	0.355945171	0.000829229	22.53505843	484.1270638	7244.345338	38.95412438	328.786044	23727.21471	3552.309956	3045.950259	27.95215206	0.785170888	4.095570399	195.5897724
44	0.254142337	0.00124403	8.923801278	3782.021856	1971.01229	121.59905	210.6823186	10499.55001	2948.059669	3045.950259	27.95215206	0.785170888	4.095570399	60.31993316

	56Fe	59Co	60Ni	63Cu	66Zn	75As	77Se	78Se	82Se	88Sr	95Mo	107Ag	111Cd	121Sb	137Ba	205Tl	208Pb	209Bi	201Hg	202Hg
Prob	Conc. [ug/l]	Conc. [ug/l]	Conc. [ug/l]	Conc. [ug/l]	Conc. [ug/l]	Conc. [ug/l]	Conc. [ug/l]	Conc. [ug/l]	Conc. [ug/l]	Conc. [ug/l]	Conc. [ug/l]	Conc. [ug/l]	Conc. [ug/l]	Conc. [ug/l]	Conc. [ug/l]	Conc. [ug/l]	Conc. [ug/l]	Conc. [ug/l]	Conc. [ug/l]	Conc. [ug/l]
25	573.982768	0.150053	2.826264651	39.97417972	221.6129972	0.24400384	1.615400912	1.379794	1.313147357	39.47002873	3.857845523	1.8200066	0.371071	0.15455574	111.647977	0.0225565	30.457033	57.68407271	10.845295	11.045072
26	357.203322	0.174455	4.1824919	22.45328915	195.3692213	0.529446155	0.761536652	0.8832132	0.806054749	40.185759	1.40101224	10.370442	0.3964428	0.36021964	11.5407381	0.007696	11.536918	14.17274072	4.848825	4.9289317
27	99.8220257	0.200014	0.901246174	12.90137537	55.89130161	0.152426297	0.470763695	0.949542	0.233363387	10.21215111	1.272146282	0.5321866	2.1818661	0.07175012	13.884781	0.00264	1.9884444	9.930440275	184.55298	184.75073
28	1195.58712	0.318699	7.91325667	78.61518176	488.4263417	0.453346239	3.355572663	3.5863167	2.394302761	187.4919258	3.12227418	2.1592089	2.1748886	0.26240184	239.925462	0.0090659	428.85699	7.087166971	9.492088	9.7396829
29	347.3190884	0.174891	3.672165425	32.34581061	252.6546919	0.50085361	1.260089226	2.0719073	0.398638861	46.7871129	0.819990961	2.3355907	2.0838267	0.28308542	13.4466277	0.00264	3292.02503	3.57572705	2.320039	2.381072
30	791.9738012	0.283658	9.901472743	52.85590457	354.7388587	0.588187307	2.718571866	2.3887585	1.626648029	140.678397	2.174300556	7.3920941	633.4786	0.24867105	274.109442	0.010871	8.69029499	3.296070852	8.9155971	9.1186203
31	220.6533894	1.060663	2.057881087	19.01434251	100.4630907	0.426883541	1.485184432	1.078697	0.359756025	39.3984893	0.468804608	65.317776	3505.421	2.74015332	111.802957	0.0026949	88.0543308	1.988916251	1.3275466	1.3716701
32	269.1334677	0.137128	1.920251219	20.3776865	122.3200921	0.34070788	1.832346473	1.745089	0.6085373	15.46534894	0.744251471	59.815595	3.6945361	0.11394379	21.6554214	9.905105	146.252836	1.47161613	82.537863	83.294103
33	292.292938	0.106359	2.408870146	22.1772144	127.6880947	0.363176742	1.781572108	2.315844	0.70358498	16.0268944	0.675142067	0.9276789	0.7540675	0.04297497	25.6303956	<0.000	147.701402	1.947337902	3.7971284	3.8483232
34	241.512457	0.154233	2.048355898	32.27973072	98.1464925	0.331889802	1.178931832	1.590927	0.539880014	18.2293609	0.82548769	0.2766898	1.9327001	6.61665316	21.103469	0.000925	1583.2248	1.090074979	1.5220694	1.5134502
35	389.374993	0.139393	2.26522248	484.3279766	156.7661997	0.368667534	2.007794852	1.9635724	0.89642308	50.58166294	0.919015898	1.2756141	67.228766	0.08985847	113.936325	<0.000	20.8917502	1.037335767	1.733785	1.6753942
36	290.219545	0.144313	2.17017483	37.175735	98.7592421	0.349523911	1.352342665	1.6208945	0.351787788	33.5962883	0.668656183	0.1517338	1238.7362	4.2505729	73.5373833	0.0001245	2.42147412	0.65914044	0.7759492	0.7813921
37	371.36055	0.098568	2.649630926	55.44493685	143.9340088	0.28581975	1.652339221	1.827863	0.828981887	10.9594072	0.798892381	0.34718	1.9333891	0.04623259	18.9597819	<0.000	1.4781287	0.793861521	1.0312519	1.0470014
38	418.3897453	0.24923	4.85907868	38.51104846	281.840054	0.642810407	1.541561054	1.6923305	0.858948563	59.3635783	0.978599035	88.902832	0.6787167	0.51925448	33.6111721	0.0035366	7.45406522	1.313169946	1.1313719	1.138546
39	299.848202	0.169817	1.537409026	24.93340995	197.6868873	0.241444941	1.084616993	0.9930616	0.421451343	15.11757483	0.322468684	81.510394	1.9488249	1.12312509	28.1028314	<0.000	3.46556617	1.206363065	1.1579092	1.1884263
40	266.4623572	0.178017	2.307304371	19.373977	172.294097	0.288087575	1.264632252	<0.000	0.529426092	25.44814796	0.5834451526	OR	0.4662751	5.6069193	38.4539293	<0.000	3.94588901	0.455392824	1.588627	1.577074
41	399.787073	0.143453	2.264080553	27.30671801	173.5188368	0.254527338	1.57848711	0.8004482	0.74931073	63.6345856	0.752594743	82.472012	0.4998565	0.07607722	95.6987475	<0.000	250.258562	0.668470924	1.1065553	1.1725302
42	257.6802094	0.181923	2.725906239	67.74539154	171.4978109	0.358625287	0.863072821	0.1597813	0.456283121	41.138123	0.361171759	3383.6369	0.5107356	0.06192479	31.1495131	<0.000	4.64188375	0.457193696	0.977875	0.9958006
43	326.7829109	0.120708	1.487295685	23.27384195	126.0910411	0.237746964	1.218488452	0.9573381	0.633821425	44.17854444	0.554259137	9.6070206	1.4608261	0.05425286	73.4746061	<0.000	41.0674809	0.396653647	1.0447733	1.0780173
44	331.350525	0.193874	3.61631982	32.42951074	204.5833394	0.413522984	1.038465354	<0.000	0.30987774	34.3402957	0.634972266	517.49482	2.0101708	0.08077336	14.1136736	0.0021667	6.9101545	0.467500333	0.5472526	0.5461009

Tabelul 8. Evaluarea concentrațiilor de metale din probele analizate

Proba	Fe [mg/kg]	Zn [mg/kg]	Ag [ug/mg]	Cd [mg/kg]	Pb [mg/kg]	Hg [mg/kg]	Si [mg/kg]
25	19.51	105.53	0.87	0.18	14.50	5.16	114.8262
26	5.87	73.78	3.92	0.15	4.36	1.83	33.07046
27	4.26	24.29	0.23	0.95	0.87	80.19	35.15635
28	37.17	181.80	0.80	0.81	159.62	3.53	145.6685
29	6.64	83.88	0.78	0.69	1073.05	0.77	31.31169
30	11.45	59.56	1.24	106.36	1.46	1.50	35.78758
31	31.24	78.24	50.87	2730.08	68.58	1.03	42.50244
32	11.05	53.93	26.37	1.62	64.49	36.39	57.54391
33	11.81	66.32	0.45	0.39	76.71	1.97	56.37039
34	42.94	71.19	0.20	1.40	1148.37	1.10	56.87784
35	12.03	52.72	0.43	22.61	7.03	0.58	59.091
36	44.67	61.52	0.09	784.10	1.51	0.48	54.3535
37	13.16	55.53	0.13	0.75	0.57	0.40	100.3412
38	14.54	90.14	27.79	0.22	2.38	0.36	69.44258
39	8.18	80.75	33.30	0.76	1.40	0.47	41.36853
40	71.31	212.52	-	0.58	4.74	1.97	170.8048
41	13.46	53.53	25.44	0.15	77.21	0.34	59.54181
42	1.016.69	79.25	1,563.60	0.24	2.15	0.45	45.27336
43	24.03	60.89	4.64	0.71	19.83	0.50	77.61753
44	15.20	111.27	281.45	1.09	3.76	0.30	37.2418

Rezultate analizei din tabelul de mai sus vor fi transpuse în graficul :

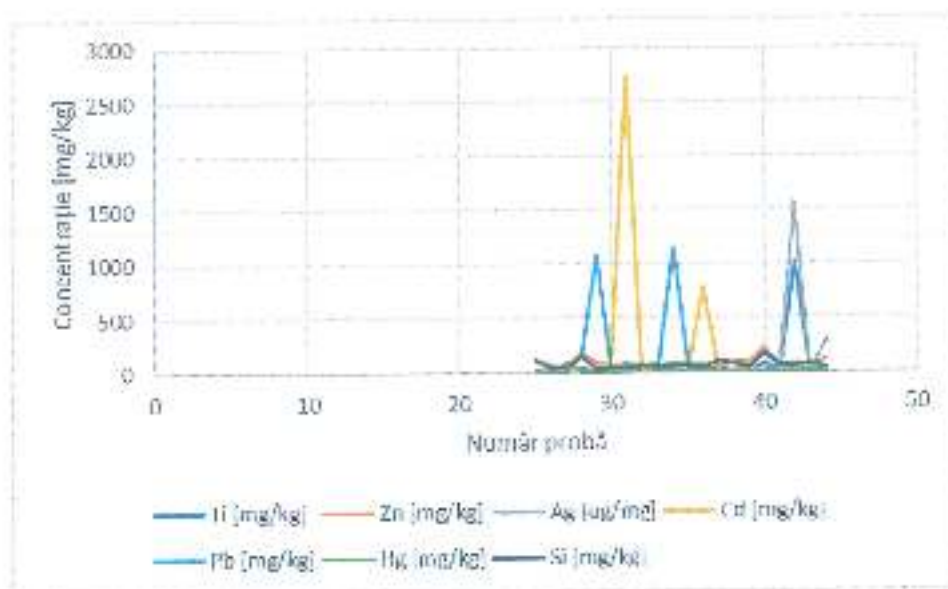


Figura 9. Reprezentarea grafică a bioacumulării metalelor în probele analizate

După cum se poate observa în tabelul 8, concentrațiile probei martor (25 - Martor frunze și 26- Martor rădăcină) nu sunt totuși în limitele admise, ceea ce implică o posibilă contaminare a probei probei. În cazul probei tratată cu nanoparticule de TiO_2 putem observa că cea mai mare acumulare de Ti se regăsește în rădăcină. Situație asemănătoare întâlnim și în cazul probei tratată cu Cd (31 fiind rădăcina grâului tratat cu sursă de metale grele). În cazul tratamentului cu sursa de Pb, observăm cantitățile cele mai mari la probele 29 (rădăcina) și 34 care reprezintă un amestec de îngrășământ Solarex cu Cd. Această acumulare de Pb se poate explica prin faptul că îngrășământul Solarex conține cantități semnificative de metale grele. Concentrația mare de Hg din probele 27 și 32 este datorată tratamentului/ expunerii probei de grâu la sursa de metale grele cât și la amestecul de îngrășământ cu Hg.

VI. Efectele toxice ale metalelor grele, pesticidelor și nanomaterialelor asupra sănătății umane și asupra mediului înconjurător

Solul joacă un rol foarte important în susținerea vieții pe pământ, astfel calitatea solului este direct influențată de calitatea apei, acest aspect având un impact serios, atât asupra mediului înconjurător, cât și asupra sănătății oamenilor [30].

Dincolo de prezența naturală a metalelor grele în scoarța pământului și în atmosfera planetei, omul contribuie în mod semnificativ la poluarea cu metale grele prin activități precum minierul, metalurgia, operațiunile militare, industrie, mijloace de transport precum și prin aplicarea pesticidelor sau irigarea solurilor destinate agriculturii folosind ape uzate menajere și

industrial sau fertilizarea cuturilor folosind nămoluri de epurare provenite din stațiile de tratarea apelor uzate. Principalul efectul negativ al metalelor grele este cauzat de incapacitatea acestora de a se degrada, persistând astfel în mediu foarte mult timp, chiar și după înlăturarea factorului poluant [31].

Contaminarea solului este una dintre problemele majore cu care se confruntă Uniunea Europeană, în special contaminarea cu metale grele și uleiuri minerale, astfel conștientizarea problemei conduce la încercarea de a inventaria zonele contaminate din Europa. Pentru o mai bună monitorizare a zonelor contaminate, cât și a conținutului de metale grele din sol au fost întocmite hărți cu toate zonele contaminate din Europa. Astfel, s-au prelevat 23000 probe de sol din stratul superior (cca. 20cm) de pe suprafața țărilor membre Uniunii Europene (fără Croația), cu scopul de a se întocmi o bază de date de referință ce stă la baza prospecțiunii cadru LUCAS. Pe baza rezultatelor furnizate de prospecțiunea cadru LUCAS au fost întocmite hărți detaliate privind informațiile actuale despre metalele grele prezente în sol (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Zn, Co, Ni, Pb) [27]. Un efect secundar al persistenței metalelor grele în natură este reprezentat de bioacumularea acestora în organismele biologice, putând fi astfel asimilate prin intermediul lanțului trofic (figura 10) [31].

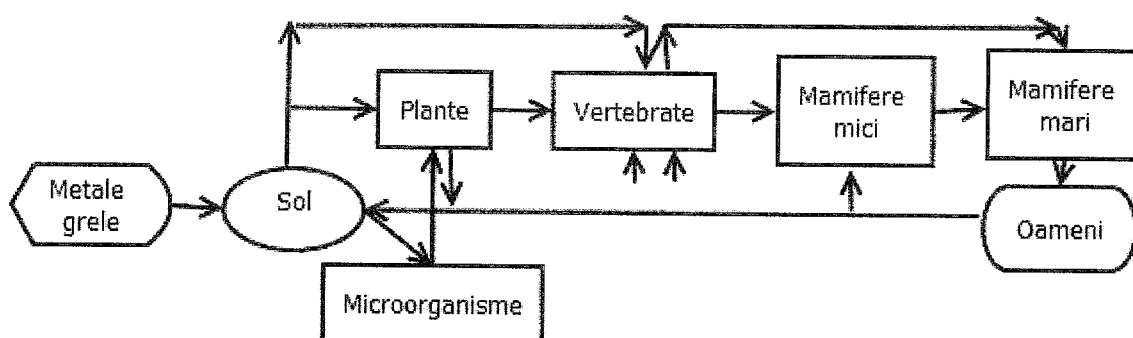


Figura 10. Mecanismul de transfer al metalelor grele prin intermediul lanțului trofic [31]

Prezența microorganismelor în sol este de o importanță majoră având roluri geoactive și fiind responsabile de biotransformări elementare, cicluri biogeochimice, descompunerea materiei organice, formarea solului și a sedimentelor. Prezența excesivă a metalelor grele în sol poate afecta în mod negativ procesele mediate de microorganismele prin reducerea cantității de biomasă microbiană, încetinirea procesului de descompunere a materiei organice, scăderea funcției de respirație a solului. Astfel de efecte toxice pot apărea din evenimente geochimice naturale, dar cel mai adesea sunt asociate contaminărilor metalice antropogene. În ciuda afinității mari a microorganismelor pentru metalele grele prezente în sol, acestea sunt capabile de a limita

toxicitatea prin mecanisme intra- și extracelulare. Ca urmare a acestor mecanisme ale microorganismelor, asimilarea metalelor grele se face de către plante, urmând ca ulterior să intre direct sau indirect în alimentația omului [31].

Denumirea de "metale grele" a fost desemnată unui grup de metale sau metaloide cu densitatea atomică mai mare de 4 g/cm^3 și majoritatea sunt toxice pentru oameni chiar și la concentrații mici. Oamenii expuși la niveluri ridicate de metale grele pot suferi diverse boli, precum: cancer, probleme cardiovasculare, depresie, hematii, insuficiență renală și gastrointestinală, osteoporoză și disfuncții glomerulare. Bebelușii, copiii și adolescenții sunt în special predispuși la intoxicația cu metale grele cauzându-le schimbări în dezvoltare și coeficient de inteligență scăzut. Pentru a preveni consumul de alimente infestate cu metale grele, majoritatea țărilor au formulat reglementări cu privire la nivelul maxim de elemente toxice. Expunerea la metale grele toxice împreună cu efectele asupra sănătății, precum retard mintal, diferite tipuri de cancer, probleme ale rinichilor, endocrine, cât și efecte neurologice și imunologice sunt prezentate în tabelul de mai jos [28].

Tabelul 9. Efectele clinice ale intoxicației cu metale grele [28]

Metal	Organ țintă	Sursă primară	Efect clinic
As	Sistemul pulmonar, piele	Pulberi industriale, utilizări medicale ale apei poluate	Perforații ale septului nazal, cancer pulmonar, neuropatie periferică
Cd	Sistemul osos, renal, pulmonar	Pulberi industriale, noxe, mâncare și apă poluate	Proteinurie, glucozurie, aminoacidurie, emfizem pulmonar
Cr	Sistemul pulmonar	Pulberi industriale, noxe și hrană poluată	Ulcer, perforații ale septului nazal, cancer pulmonar
Mn	Sistemul nervos	Pulberi industriale, noxe	Neuropatie centrală și periferică,
Pb	Sistemul nervos, sistemul hematopoietic și renal	Pulberi industriale, noxe și mâncare poluată	Encefalopatie, neuropatie periferică, boli ale sistemului nervos central, anemie
Ni	Sistemul pulmonar, piele	Pulberi industriale, aerosoli	Cancer, dermatită
Hg	Sistemul nervos, sistemul renal	Pulberi industriale, noxe, mâncare și apă poluate	Proteinurie

Reglementările italiene atestă faptul că nivelul de Cu, Cr, Pb și Zn din sol nu prezintă risc asupra consumatorilor, chiar dacă depășesc valorile acceptate, în schimb în România au fost descoperite concentrații mari de metale grele în unele legume (10,8-630,6 mg /kg⁻¹ Zn, 1,4-196,6 mg /kg⁻¹ Cu, 0,2-155,7 mg/ kg⁻¹ Pb și 0,03-6,61 mg/ kg⁻¹ Cd), unde cea mai mare acumulare de metale grele s-a detectat în pătrunjel, morcov, guile și salată verde. Aceste conținuturi de metale grele au fost peste limitele maxim admise și pun probleme serioase asupra sănătății [28].

Cercetatorii au observat, de exemplu, acumularea de 40 mg/ kg⁻¹ Cd din morcov este de 5, 8 și 12 ori mai mare decât limita maximă admisă pentru bărbații adulți și femei, cât și pentru copii. Concentrația de As din sânge și urină de 100 și respectiv 15 μg/ L⁻¹ este considerată normală, dar poate varia în funcție de expunerea la un anumit mediu. În ultima evaluare WHO este stipulat faptul că expunerea la As prin intermediul apei de băut poate cauza cancer la plămâni, rinichi, vezica urinară și piele, cât și leziuni precanceroase. Concentrația de As din apa de băut de aproximativ 100 μg/ L conduce la cancer, iar concentrația de 50-100 μg/L este asociată cancerului de piele [28].

Dacă în prima parte a acestei secțiuni au fost prezentate efectele metalelor grele din categoria contaminanților toxici, în partea a doua vor fi prezentate efectele nocive ale pesticidelor cât și clasificarea și impactul lor asupra sănătății umane și a mediului înconjurător. Pesticidele sunt considerate substanțe sau amestecuri de substanțe cu scopul de a preveni, distruge, respinde sau minimaliza degardarea unui dăunător. Acești dăunători pot fi insecte, plante patogene, plantă invazivă, moluște, păsări, mamifere, pești, nematode (paraziți intestinali) și agenți patogeni, care pot concura cu oamenii pentru hrană, distrug proprietățile, răspândesc sau ajută la transportul sau împrăștierea bolilor sau sunt considerați un pericol. Cele mai frecvente pesticide utilizate includ insecticidele, erbicidele, fungicidele și rodenticidele. Celelalte pesticide mai puțin cunoscute includ moderatorii de creștere, defoliați, dezinfecțanți de suprafață și chimicale folosite în piscinele de înot. Cel mai frecvent, pesticidele sunt folosite în sectorul sănătății și în culturile agricole [32].

Deși rolul pesticidelor este de a preveni sau distruge dăunătorii, utilizarea excesivă de pesticide prezintă repercursiuni substanțiale asupra sănătății umane și asupra mediului înconjurător. Pesticidele constituie un component important în dezvoltarea agriculturii din întreaga lume, dar trebuie să se țină cont în primul rând de protejarea sănătății publice. Un sistem hidrologic corespunzător este calea cea mai importantă de distribuție a pesticidelor datorită

faptului că furnizează apă atât pentru oameni cât și pentru ecosistemele naturale. Din cauza ratei scăzute de descompunere, a perioadei de înjumătățire și a stabilității mari pe care o au în mediul înconjurător, organoclorurate sunt cea mai periculoasă clasă de pesticide. Ele se pot acumula și rămâne mult timp în cele mai înalte nivele ale lanțului trofic. Hidrocarburile clorurate sunt absorbite de corp, și nefiind metabolizate rapid se acumulează în țesuturile adipoase. Unele pesticide s-au dovedit a fi perturbatori endocrini. Sunt cunoscute prin faptul că provoacă efecte adverse prin mimarea sau blocarea hormonilor naturali în corp. Se presupune că expunerea la o doză mare pe termen lung poate provoca efecte nefaste asupra sănătății oamenilor precum imunosupresie, perturbarea hormonilor, diminuarea inteligenței, anomalii de reproducere și cancer [33].

În continuare vor fi prezentate caracterizarea câtorva tipuri de clasificări a pesticidelor. Pesticidele sunt definite ca fiind împărțite în diverse clase precum insecticide, erbicide, fungicide, rodenticide, conservanți pentru lemn, chimicale pentru grădină cât și dezinfectanți domestici care sunt folosiți pentru a distruge sau proteja împotriva dăunătorilor [32].

Modul în care pesticidele vin în contact sau patrund la locul țintit constituie modul de pătrundere, care include pesticide sistemice, de contact, toxice pentru stomac, fumiganți și impermeabile. Pesticidele sistemice sunt pesticidele care sunt absorbite de către plante sau animale și transferate în țesuturile netratate. Erbicidele sistemice penetrează efectiv țesuturile plantei și se deplasează prin interiorul sistemului vascular al plantei cu scopul de a omorâ dăunătorii. Insecticidele sistemice sunt de asemenea aplicate astfel încât să se deplaseze pe animale pentru a controla dăunătorii precum păduchii și puricii. Exemple de pesticide sistemice includ acidul 2,4-diclorofenoxiacetic și glifosfat [32]. Pesticidele non-sistemice sau de contact sunt acele pesticide care acționează atunci când vin în contact cu dăunătorii. Pesticidele trebuie să intre în contact fizic cu dăunătorii pentru a fi eficiente. Exemple de pesticide de contact sunt paraquat și bromura de diquat. Pesticidele care provoacă intoxicație la nivelul stomacului pătrund de obicei organismul dăunătorului prin gura și sistemul digestiv și provoacă moartea prin intoxicație. Exemplu de insecticid care distruge stomacul este Melathion. Pesticidele fumigant formează gaze otrăvitoare atunci când sunt aplicate și pătrund în corp prin tractul respirator producând moartea prin otrăvire [32].

În tabelul 10 sunt prezentate clasificarea pesticidelor funcție de dăunătorul țarțhetat. Există pesticide care stimulează sau întârzie creșterea dăunătorilor care se numesc regulatori de

creștere; defolianții cauzază căderea frunzelor, siccativii provoacă uscarea plantelor, impermeabilele îndepărtează dăunătorii, atractanții atrag sau blochează dăunătorii și ultimii, chemoscrilanții care sterilizează dăunătorii [32].

Tabloul 10. Clasificarea pesticidelor funcție de dăunătorul țarhetat [34]

Tipuri de dăunători	Dăunători țarhetate	Funcție	Exemplu
Insecticide	Omoară insecte sau alte artropode		Aldicarb
Fungicide	Atacă fungii (inclusiv mucegaiurile, rugina, insecte dăunătoare plantelor)		Azoxistrobin
Bactericide	Omoară bacteriilor		Complexii cu Cu
Erbicide	Atacă plantele parogene sau alte plante care cresc acolo unde nu trebuie		Alazine
Acaricide	Atacă acarienii care se hrănesc nu plante și animale		Bifenazate
Rodenticide	Controlează șoarecii și alte rozătoare		Warfarin
Algicide	Controlează sau oprește creșterea algelor		Sulfat de cupru
Larvicide	Inhibă creșterea larvelor		Metoprene
Repellents	Îndepărtează dăunătorii prin miros sau gust		Metiocarb
Desiccatori	Acționează asupra plantelor prin uscarea țesuturilor		Acid boric
Ovicide	Inhibă creșterea ouălor de insecte și acarienii		Benzoazin
Virucide	Acționează împotriva virusilor		Seitovirin
Moluscide	Inhibă sau distruge moluștele sau melcii prin anihilarea plantelor sau culturilor		Metaldehida
Nematocide	Omoară nematodele care acționează ca paraziți pentru plante		Aldicarb
Avicide	Omoară păsările		Avitrol
Granula de naftalină	Omoară orice larvă de molie sau mucegai de pe haine		Diclorobenzen
Lanpricide	Omoară larvele chișcarului de râu		Trifluoromeril
Pescicide	Acționează împotriva peștilor		Rotenone
Silvicide	Acționează împotriva vegetației lemnoase		Tebufuron
Termicide	Omoară termitele		Pipronil

Pesticidele sunt substanțe chimice sau biologice care au ca scop distrugerea dăunătorilor sau prevenirea degradării cauzată de dăunători. Pe baza sursei de origine, pesticidele se pot clasifica în pesticide chimice și bio-pesticide. Ingredientul activ din pesticidele microbiene sunt microorganismele precum bacteriile, funghiile și protozoarele. Aceste pesticide omorâ insectele fie prin eliberarea de toxine fie prin infecția organismelor. Cele mai des întâlnite pesticide care se încadrează în acest grup includ cele produse de toxina bacteriană a *Bacillus thuringiensis* (Bt) și bacteria vie, *Bacillus sphaericus* (Bs). Acest grup de pesticide sunt produse în mod natural de plante. În plus, gena necesară producerii acestei pesticide este introdusă în plantă prin modificare genetică. Astfel, pesticidea produsă de asemenea plantă cât și materialul genetic introdus sunt împreună definite ca fiind protectori încorporați în plante (PIP). A treia clasă de pesticide biochimice includ materiale naturale care nu prezintă mecanisme toxice pentru a controla dăunătorii. Exemple de astfel de pesticide sunt insecte feromoni sexuali (acționează prin interferarea împerecherii), o serie de extracte aromatice din plante (funcționează prin atragerea dăunătorilor de insecte în capcane) [32].

Pesticidele se mai pot clasifica și în funcție de toxicitate precum tabelului de mai jos. Organizația Mondială a Sănătății (WHO) clasifică aceste pesticide în patru categorii.

Tabelul 11. Clasificarea pesticidelor funcție de WHO [35]

Clasa WHO	Nivel toxicitate	LD ₅₀ pentru șoarece (mg/kg greutate corp)		Exemple
		Oral	Dermic	
Clasa Ia	Extrem de toxic	<5	<50	Parathion, dieldrin
Clasa IIb	Toarte toxic	5-50	50-200	Eldrin, diclorvos
Clasa II	Moderat toxic	50-2000	200-2000	DDT, clordan
Clasa III	Puțin toxic	>2000	<2000	Malathion
Clasa IV	Puțin probabil să prezinte toxicitate	≥5000		Carbetamidă, cicloprotrin

În ciuda rezultatelor avantajoase ale utilizării pesticidelor în agricultură și sectorul public, utilizarea lor cauzează și efecte dăunătoare mediului înconjurător și sănătății publice. Majoritatea pesticidelor nu se disting față de alți dăunători și alte forme de viață secundare. Sunt periculoase pentru oameni, animale și alte organisme vii cât și pentru mediul înconjurător dacă sunt utilizate

necorespunzător. Se estimează că aproximativ 5000-20.000 de oameni mor anual din cauza pesticidelor și aproximativ 500.00 până la 1 milion oameni sunt intoxicați anual cu pesticide. Cel puțin jumătate din cei intoxicați și 75% din cei care mor din cauza pesticidelor sunt muncitori agricoli, restul sunt intoxicați prin mâncarea contaminată [33, 36].

Pesticidele pot pătrunde în corpul uman prin inhalarea aerului poluat, praf sau vapori care conțin pesticide; prin expunere orală la hrană sau apă contaminată și prin expunere dermică prin contact direct cu pesticide [37]. Pesticidele se spray-ează pe alimente, în special fructe și legume, ce se elimină ulterior prin sol și ape subterane ajungând în apa potabilă dar pot ajunge și în aer cu ajutorul vântului. Toxicitatea chimicalelor, distanța și rata de expunere determină gradul de pericol asupra sănătății umane [38]. Toxicitatea chimicalelor depinde de natura dăunătorului, ruta de expunere (orală, dermică sau inhalare), doza și organismul. Toxicitatea poate să fie acută sau cronică. Toxicitatea acută reprezintă abilitatea substanței de a provoca efecte dăunătoare care se dezvoltă rapid în urma absorbției, în câteva ore sau într-o zi. Toxicitatea cronică este abilitatea unei substanțe de a cauza efecte adverse rezultate în urma expunerii pe termen lung [32].

Toxicitatea insecticidelor este cel mai des exprimată ca doză letală 50% (LD_{50}) sau concentrație letală 50% (LC_{50}). LD_{50} reprezintă unica doză de expunere a otravii pe unitatea de greutate a organismului necesară pentru a omorî 50% din populația testată, unde populația este omogenă genetic. Este exprimată în miligrame pe kilogram greutate corp. LC_{50} este concentrația substanței chimice în mediul extern (de obicei aerul sau apa care înconjoară animale folosite în experimente), ceea ce cauzează mortalitatea a 50% din populația testată, unde populația este omogenă genetic. Se exprimă în părți pe milion (ppm). În continuare sunt prezentate simptomele generale generate de intoxicația cu pesticide evidențiate în tabelul 7 [32].

Persoanele cele mai des afectate de intoxicația cu pesticide sunt fermierii. Totuși, sunt șanse egale ca restul populației să fie afectată, în special prin consumarea de alimente și apă contaminată cu pesticide [39].

Tablul 12. Simptomele generale generate de intoxicația cu pesticide [32]

Intoxicație ușoară	Intoxicație moderată	Intoxicație moderată
Oricare din următoarele:	Oricare din simptomele intoxicației ușoare plus oricare din următoarele:	Oricare din simptomele intoxicației ușoare plus oricare din următoarele:
-Iritarea nasului, gâtului, ochilor sau pielii	-Vărsături	-Incapacitatea de a respira
-Durere de cap	-Salivă excesivă	-Mucozitate excesivă în căile respiratori
-Ameeală	-Tuse	-Mieșorarea pupilelor
-Pierderea apetitului	-Tuse Senzație de jenă în gât și piept	-Arsuri chimice pe piele
-Setea	-Crampe abdominale	-Creșterea ritmului de respirație
-Greață	- Vedere încețoșată	-Pierderea reflexelor
-Diaree	- Puls rapid	-Spasme musculare
-Transpirație	- Transpirație excesivă	-Inconștiență
-Slăbiciune sau oboseală	-Slăbiciune profundă	-Moartea
-Agitație	-Tremur	
-Nervozitate	-Necoordonare musculară	
-Schimbarea dispoziției	-Confuzie mentală	
-Insomnie		

Recent, mai multe studii au stabilit o legătură între expunerea la pesticide și incidențele bolilor cronice umane care afectează sistemul nervos, reproductiv, renal, cardiovascular și respirator. Cele mai comune boli cronice datorate expunerii la pesticide sunt evidențiate în tablul 13 [32, 40].

Tabloul 13. Bolile cronice dezvoltate în urma expunerii la pesticide [32, 40]

Boli	Referințe
Cancer (cancer la tineri-adulți și copii, cancer renal, leucemie limfocitară (CLL), cancer prostată)	[41], [42], [43], [44], [45], [46]
Boli neurodegenerative precum Parkinson și Alzheimer	[47], [48], [49]
Boli cardio-vasculare includ bolile arteriale	[50], [51]
Diabet (Diabet tip 2)	[52]
Boli ale sistemului reproducător	[53], [54]
Defecte din naștere	[55], [56]
Dezechilibre hormonale ce includ infertilitate și dureri mamare	[57]
Boli respiratorii (Asthm, Boala pulmonară obstructivă cronică)	[58], [59]

Aplicarea excesivă și eliminarea ulterioară a pesticidelor de către fermieri, instituții și publicul larg reprezintă numeroase surse de pesticide în mediu. Este aproape imposibil să se limiteze efectul pesticidelor. Chiar și atunci când este aplicat pe o zonă foarte mică, tot se răspândește în aer, și este absorbit în sol sau se dizolvă în apă și ajunge în ucle din urmă pe o zonă mult mai mare. Pesticidele odată eliberate în mediu pot avea diferite efecte. Atunci când pesticidele sunt pulverizate pe culturile agricole, se pot răspândi prin aer și pot ajunge în alte segmente ale mediului, precum solul sau apa. Pesticidele care sunt aplicate direct pe sol pot fi spălate și ajung în sursele apei de suprafață din apropiere prin scurgerea de suprafață sau se pot infiltra prin sol până în straturile inferioare și până la apele subterane [60]. Efectele pesticidelor asupra mediului înconjurător pot varia de la o deviere minoră asupra funcționării normale a ecosistemului până la pierderea diversității speciilor. Câteodata, utilizarea pesticidelor poate cauza efecte pe termen lung cu efecte fatale. De exemplu, majoritatea pesticidelor organoclorurate care, deși sunt persistente în mediul mult timp, rezulta în contaminarea apelor subterane, a apei de suprafață, a produselor alimentare, a aerului și a solului [32].

Pe lângă efectele toxice ale pesticidelor și metalelor grele, în continuare vor fi prezentate câteva dintre efectele toxice ale nanomaterialelor și în special ale nanoparticulelor, dar și impactul lor asupra sănătății umane și asupra mediului înconjurător.

În primul rând, pentru o mai bună înțelegere a pericolului și expunerii la nanomateriale trebuie să se determine riscurile pe care le pot avea asupra sănătății umane și asupra mediului înconjurător. Mai mult, în multe cazuri, cuantificarea expunerii nu poate fi măsurată, fie datorită limitărilor de măsurare (ce țin de metodologie) din mediu ori datorită limitărilor tehnologice măsurate propriu zis de expunerea cu nanoparticule la locul de muncă. Astfel, evaluarea toxicității se evaluează adesea și trebuie să fie estimată în funcție de informațiile legate de ciclul de viață al produsului respectiv. În plus, studiului cadru legat de siguranța și sănătatea mediului include un set de bază cu privire la evaluarea pericolelor ce reprezintă valoarea pragmatică și rezonabilă legată de toxicitatea nanoparticulelor asupra sănătății umane și asupra mediului înconjurător. Cadrul legat de riscurile materialelor nano este alcătuit din șase etape ce corespund stadiilor de dezvoltare și procesare. Acești pași includ descrierea materialului și aplicațiile, detalii legate de proprietățile, expunerea și pericolul materialului respectiv, evaluarea riscurilor, evaluarea managementului riscurilor, cât și revizuirea și adaptarea. Etapele de identificare a proprietăților, a pericolului și expunerii la nanomateriale sunt cele mai importante. Etapa cu privire la proprietăți, este proiectată pentru a se identifica și caracteriza proprietățile fizice și chimice ale nanomaterialelor. Etapa cu privire la pericol caracterizează profilul și identifică posibilele repercursiuni asupra mediului și sănătății umane. În etapa de expunere sunt identificate și caracterizate potențialul de expunere la nanomateriale a oamenilor sau a mediului. Aspectele legate de durata de viață a produsului, încurajează utilizatorii să ia în considerare proprietățile fizico-chimice, pericolul și/sau expunerea, care pot altera ciclul de viață al produsului. Toate aceste aspecte au condus la efectuarea de studii pulmonare acute, precum și studii de toxicitate orală, studii de iritare și sensibilizare a pielii, studii de iritare a ochilor, studii de genotoxicitate și studii de toxicitate acvatică. În urma rezultatelor testelor de toxicitate stabilite s-a demonstrat faptul că expunerile la particule ultrafine de dioxid de titan în plămâni șobolanilor au produs un efect inflamator scăzut cât și dezvoltarea de pericole la nivelul țesutului pulmonar. Rezultatele studiilor de toxicitate orală efectuate pe șobolani, cât și studiile cu privire la testele de iritare cutanată pe iepuri și testele de sensibilitate a pielii la șoareci au demonstrat faptul că TiO_2 ultrafin a avut o toxicitate orală scăzută, și nu a imprimat sensibilitate dermică [61].

Există studii care atestă faptul că materialelor ce conțin Cd-quantum dots, precum telură de cadmiu, ce cauzează toxicitate datorită eliberării ionilor de Cd^{2+} [62]. A fost raportat faptul că acumularea pe termen lung cu selenură de cadmiu-quantum dots prezintă hepatotoxicitate. Selenura de cadmiu-quantum dots au indicat faptul că pot cauza toxicitate datorită

caracteristicilor fizico-chimice precum, mărime, potențial redox și suprafața morfologică. Telura de cadmiu-quantum dots are impact toxic acut și cronic cu pagube neurale. Quantum dots comercial numit QD705 afectează organele, precum plămânul, rinichii și splina, cauzând efecte adverse [63]. Nanoparticulele de silice se numără printre singurele vehicule de medicamente ideale utilizate în sistemele de administrare farmaceutică, imagistica moleculară, inginerie tisulară cât și adsorbția și separarea de proteine. Acestea oferă protecție atunci când sunt utilizate ca nanoshell-uri, ceea ce face ca nanomaterialele să fie biocompatibile și dispersabile în apă. Deși nanoparticulele de silice au fost raportate ca fiind biocompatibile în aplicații medicale, studii recente indică faptul că nanosilica prezintă efecte toxice asupra sistemului fiziologic uman datorită producerii speciilor reactive de oxigen și manifestării stresului oxidativ. Mai mult decât atât, nanoparticulele de silice au dovedit că provoacă hepatotoxicitate și leziuni mitocondriale, precum declanșarea de biomarkeri inflamatori ce includ IL-6 și TNF- α [64, 65].

Nanoparticulele core-shell, cum sunt cele de carbon-silice (core-shell), carbon-cobalt-silice (core-shell-shell) și cele nanoparticulele de carbon-cobalt oxid-silice (core-shell-shell) au fost investigate pentru a le studia biocompatibilitatea și efectele toxice pentru aplicații medicale *in vivo*. Al Samri și colab. [66] au raportat faptul că nanoparticulele de carbon și nanoparticulele de carbon-silice erau biocompatibile cu respirația pneumocitelor, în timp ce nanoparticulele de carbon-cobalt-silice și carbon-cobalt oxid-silice au afectat capacitatea bioenergetică a pneumocitelor datorită efectelor toxice ale cobaltului în legătură cu respirația mitocondrială [67].

Nanoparticulele de polimeri biodegradabili au câștigat un interes deosebit prin cercetarea lor în aplicații din cadrul sistemelor de livrare de medicamente vizate pentru tratarea diferitelor celule canceroase sau bolnave. Sunt adesea folosiți ca și vehicule de livrare, utilizate pentru a încărca și transporta ingrediente active, inclusiv medicamente și agenți de țarghetare ce controlează și furnizează o eliberare controlată și susținută de anumite specimene de medicamente cu biodisponibilitate ridicată și biocompatibilitate. Aceste nanoparticule polimerice sunt binecunoscute pentru proprietățile lor scăzute sau netoxicitate, imunogenitate și proprietăți inflamatorii, deoarece cele mai multe dintre ele au o durată de viață limitată și suferă degradări hidrolitice pentru a produce metaboliți biocompatibili în sistemul mamifer. Yun și colab. [68] au indicat faptul că nanoparticulele core-shell nu au avut modificări semnificative în ceea ce privește mortalitatea, greutatea organelor, analiza urinară, consumul de alimente și apă și nici hematologia după administrarea subcutanată cu nanoparticule core-shell [67].

În ceea ce privește toxicitatea nanoparticulelor asupra mediului acvatic, cum se știe deja, de milioane de ani, în natură există nanoparticule naturale care au conviețuit cu diferite organisme vii de-a lungul timpului. Pe de altă parte, există nanoparticulele confecționate de către oameni și cu care intrăm zilnic în contact și cantitatea lor continuă să crească fără ca noi să ne dăm seama. Diferența dintre ele constă în faptul că suprafața și proprietățile asociate nanoparticulelor confecționate de om prezintă efecte toxice și proprietăți fizico-chimice noi comparativ cu cele din natură, fapt pentru care le face periculoase sănătății umane, dar nu în ultimul rând și sănătății plantelor și animalelor [69]. Toxicitatea nanoparticulelor confecționate de către oameni afectează mediul acvatic prin nenumărați factori ce pot fi catalogați în trei mari grupuri: (i) caracteristicile fizico-chimice ale nanoparticulelor confecționate de către oameni, (ii) interacțiunea cu diverși copoluanți disponibili în mediul acvatic, (iii) comportamentul funcțional al nanoparticulelor confecționate de către oameni. Generarea speciilor reactive de oxigen cât și transformarea nanoparticulelor confecționate în ioni metalici sunt un exemplu de comportament funcțional al nanoparticulelor care le poate influența toxicitatea. Pe de altă parte, concentrația acestor nanoparticule în mediul acvatic rămâne un parametru foarte important în analiza toxicității. În plus, toxicitatea nanoparticulelor reprezintă un factor specific și depinde foarte mult de modul în care intră în contact cu celulele. Au fost făcute studii cu privire la toxicitatea nanoparticulelor și modul cum afectează diferite organisme model. Microvertebratele au fost folosite ca și organisme model, cu scopul de a se evalua toxicitatea metalelor grele asupra organismelor acvatice. În continuare vor fi prezentate câteva exemple. Expunerea ouălor de pește zebură la Cu timp de 48 ore prezintă malformații și întârziere în depunerea ouălor, în schimb la aceeași expunere la Au nu au prezentat efecte teratogene. Expunerea *D.magna* la nanoparticule de TiO_2 a constat în mortalitate ce a crescut odată cu creșterea concentrației de nanoparticule. În schimb, la expunerea *D.magna* cu nanoparticule pe baza de Cu au demonstrat o dependență a toxicității funcție de mărime-cantitatea de apă. Astfel, este clar că toxicitatea nanoparticulelor influențează net diferit diferite modele de organisme [70, 71].

Expunerea directă sau indirectă la nanoparticule prezintă un risc serios pentru sănătatea umană. Expunerea directă are loc, de regulă, prin contact cu apă care conține urme de nanoparticule, cum ar fi efluenții industriali deversați în sistemele acvatice. Pielea, inhalarea, consumul de apă potabilă contaminată sau inhalarea aerosolilor de apă sunt căile de contact directe posibile. Consumul de pește și crustacee, precum sedimentele de suprafață și moluștele care alimentează filtrele, sunt un exemplu de expunere indirectă. Aceste moluște sunt cunoscute

prin capacitatea lor de a acumula nanoparticule cu particule naturale și poluanți de tipul sedimentelor. Din păcate, efectele reale asociate cu prezența nanoparticulelor în mediul acvatic sunt încă nu sunt foarte intens studiate și dificil de analizat, deoarece nanoparticulele își schimbă permanent proprietățile în mediul acvatic [70].

După cum bine se știe, unele nanoparticule s-au demonstrat a fi foarte toxice, și se cunosc foarte puține informații legate de mecanismele lor. Se cunosc foarte puține date legate de mecanisme, iar când ne referim la toxicitatea nanoparticulelor și la mecanismele lor, îndreptăm atenția spre modul de penetrare al nanoparticulelor prin peretele celulelor și membranelor. De asemenea, s-au organizat tot felul de conferințe și forumuri unde sunt discutate și analizate efectele toxice ale nanoparticulelor asupra sănătății oamnelor și asupra mediului înconjurător. Există câteva studii cu date referitoare efectelor citotoxice pe care nanoparticulele le pot dezvolta în cantități mari. În continuare vor fi prezentate câteva cauze principale ale toxicității nanoparticulelor : (1) datorită toxicității chimice a materialului din care este produs, ionii de Cd^{2+} sunt eliberați din nanoparticulele de selenură de cadmiu. (2) datorită dimensiunii mici a particulelor : nanoparticulele se pot lipi de membranele celulare și penetra peretele celulelor. Atașarea nanoparticulelor de membrane și depozitarea lor în interiorul celulelor poate afecta funcțiile celulare chiar și în cazul nanoparticulelor inerte chimic, care nu se descompun și nu reacționează cu alte componente ale matricei. (3) datorită formei : de exemplu, nanotuburile de carbon pot pătrunde cu ușurință membrana celulară. În concluzie, este evident faptul că dimensiunea particulei este relevantă în determinarea toxicității particulei [72].

VII. Legislația privind contaminarea cu diverși contaminanți (metale grele, pesticide și nanomateriale)

Prevenirea contaminării alimentelor constă în menținerea unui nivel cât mai scăzut a conținutului de contaminanți de metale grele în produsele alimentare, acest lucru se poate realiza prin păstrarea unui loc de muncă propice din punct de vedere sanitar pentru a proteja sănătatea publică. Nivelurile maxim admise de Uniunea Europeană pentru masa uscată sunt: 200 mg/ g⁻¹ Cd în legumele cu frunze, ierburi proaspete, țelină: 100 mg/ g⁻¹ Cd pentru legume stem, rădăcinoase și cartofi: 50 mg/ g⁻¹ Cd pentru legume și fructe, exceptându-se legumele cu frunze și cele enumerate mai sus: Pb 0,020 mg/ g⁻¹ în fructe de pădure și fructe mici: 0,10 mg/ g⁻¹ Pb pentru alte fructe și 0,10 mg/ g⁻¹ Pb pentru alte legume, inclusiv cartofii decojiți. Nu este stipulat nivelul maxim admis de As din alimente, dar EFSA (European Food Safety Authority) a apreciat

valoarea de risc a acestor elemente și a recomandat reducerea expunerii alimentelor la As anorganic, astfel prezența As în alimente să fie de 0,20-0,30 $\mu\text{g}/\text{kg}^{-1}$ (EC Regulation No. 2015/1006 din iunie 2015) [28].

Conform Ordinului Nr. 976 din 16 decembrie 1998 pentru aprobarea Normelor de igienă privind producția, prelucrarea, depozitarea, păstrarea, transportul și desfacerea alimentelor, vă sunt prezentate limitele maxime admise de metale grele din alimente și materiile prime folosite la prepararea și fabricarea lor, și anume: grâu, făină, orez, porumb și ovăz care sunt de maxim 0,2 mg/ kg substanță uscată la arsen, 0,2 mg/ kg substanță uscată pentru cadmiu, 1,0 mg/ kg substanță uscată la plumb, 15 mg/ kg substanță uscată pentru zinc, 5,0 mg/ kg substanță uscată pentru cupru, și pentru mercur avem limita maximă admisă de 0,05 mg/ kg substanță uscată [76].

În cazul cadmiului, ca rezultat al revizuirii evaluării toxicității, EFSA a redus doza maxim admisă de la 7 $\mu\text{g}/\text{kg}^{-1}$, stabilită în 1977, la valoarea de 2,5 $\mu\text{g}/\text{kg}^{-1}$ în scopul de a minimiza consumul total de Cd. În Germania, spre exemplu, concentrația maxim admisă de Cd în nămolurile de epurare utilizate în agricultură a scăzut progresiv din anul 1977 de la 21 mg/ kg⁻¹ până la concentrația de 1 mg/ kg⁻¹, valoare foarte mică comparativ cu valorile stipulate în Directiva 86/278/EEC. De asemenea, limitele pentru celelalte valori maxime impuse pentru metale grele au scăzut din 1977 (vezi tabelele 14 și 15) [28, 73].

Tabelul 14. Valori maxim admise din nămolul de epurare în Germania (1977-2012) [mg/ kg⁻¹ substanță uscată] [73]

Metal	1977	1982	1986-1990	2001	2005	2012
Pb	220	190	113	53	40.4	34
Cd	21	4.1	2.5	1.2	0.97	1
Cr	630	80	62	45	37.1	33
Cu	378	370	322	304	306.4	292
Ni	131	48	34	27	25.2	25
Hg	4.8	2.3	2.3	0.8	0.59	0.5
Zn	2140	1480	1045	794	756.7	762

Tabelul 15. Exemple de concentrații maxime de Pb, Cd, Hg în produsele alimentare conform Regulamentul (CE) nr. 1831/2006 și Regulamentului (CE) Nr. 629/2008 [28]

Metal	Alimente	Concentrație maximă (mg/kg greutate umedă)
Pb	Cereale și leguminoase	0,2
	Legume, cu excepția legumelor brasicacee, legume-frunze, ierburi proaspete, ciupercile și cartoful decojit	0,1
	Legume brasicacee, legume-frunze și următoarele ciuperci (27): <i>Agaricus bisporus</i> (ciuperci obișnuite – champignon), <i>Pleurotus ostreatus</i> (burete negru de fag), <i>Lentinula edodes</i> (ciuperci Shiitake)	0,3
	Fructe, mai puțin fructele de pădure și fructele mici	0,1 0,2
	Fructe de pădure și fructele mici	-
Cd	Cereale, cu excepția tărațelor, a germenilor, a grâului și a orezului	0,1
	Tărațe, germeni, grâu și orez	0,2
	Soia	0,2
	Legume și fructe, cu excepția legumelor-frunze, a ierburilor proaspete, a ciupercilor, a legumelor-tulpini, a legumelor rădăcinoase și a cartofilor	0,05
	Legume-tulpini, legume -rădăcinoase (mai puțin țelina) și cartof decojit	0,1
Verdeturi, ierburi proaspete, țelina și ciuperci (<i>Agaricus bisporus</i> , <i>Pleurotus ostreatus</i> , <i>Lentinula edodes</i>)	0,2	
Hg	Produse de pescărie și mușchi file de pește. Nivelul maxim se aplică crustaceelor, cu excepția cărnii brune de crab și a cărnii de pe capul și toracele de homar sau alte crustacee mari similare (<i>Nephropidae</i> și <i>Palinuridae</i>)	0,5

În continuare vor fi prezentate câteva dintre reglementările legislației UE cu privire la utilizarea pesticidelor cât și comercializarea produselor fitosanitare. Produsele fitosanitare nu pot fi introduse pe piață fără o autorizație prealabilă. Există un sistem dual, în cadrul căruia EFSA (European Food Safety Authority) evaluează substanțele active utilizate în produsele fitosanitare, iar statele membre evaluează și autorizează produsele la nivel național. Produsele fitosanitare sunt reglementate în principal de Regulamentul Cadru (CE) nr. 1107/2009. Toate aspectele legate de limitele legale pentru reziduurile de pesticide din alimente și furaje sunt reglementate de Regulamentul (CE) nr. 396/2005. Prezentul regulament conține, de asemenea, dispoziții privind controalele oficiale realizate în scopul evaluării reziduurilor de pesticide din produsele

alimentare de origine vegetală și animală care pot apărea în urma utilizării lor. Produsele fitosanitare și substanțele active sunt diferite. Produsele fitosanitare sunt compuși chimici folosiți pentru protejarea culturilor prin uciderea sau controlul dăunătorilor sau buruienilor. Substanțele active - cum ar fi substanțele chimice sau microorganismele - sunt ingredientele esențiale ale produselor care le permit să își facă treaba. O substanță activă poate fi aprobată numai dacă se demonstrează că substanța și reziduurile sale: (1) Nu are efecte dăunătoare imediate sau întârziate asupra sănătății umane sau animale, direct sau prin apă potabilă, alimente, furaje sau aer sau expunere la locul de muncă sau prin efecte cumulate și sinergice (în cazul în care metodele științifice de evaluare a acestor efecte sunt disponibile). (2) Nu au efecte inacceptabile asupra mediului, în special în ceea ce privește speciile care nu vizează și biodiversitatea. Statele membre ale UE evaluează sau reevaluează siguranța produselor fitosanitare ce conțin substanța activă și care sunt vândute pe teritoriul lor. Substanțele active sunt aprobate pentru o perioadă de până la 15 ani și înainte de data de expirare, solicitantul poate cere reînnoirea. EFSA (European Food Safety Authority) efectuează apoi o revizuire cu RAR (Renewal Assessment Report) în colaborare cu statele membre ale UE. Rezultatele revizuirii sau ale altor procese de consultare sunt prezentate în concluziile și rapoartele tehnice ale EFSA (European Food Safety Authority). Începând cu 2003, EFSA (European Food Safety Authority) a supravegheat raportările din cadrul UE a substanțelor active utilizate în produsele fitosanitare. Această sarcină este atribuită Unității Pesticidelor din cadrul EFSA (European Food Safety Authority), ce este susținută de o rețea de experți din statele membre, ce urmăresc realizarea procedurilor conform legislației și deciziilor interne EFSA, aplicând metodologia avizată de către managerii de risc pentru evaluările de reglementare. În sistemul de reglementare al UE pentru pesticide, sarcina probei de siguranță revine companiei care încearcă să introducă produsele sale pe piață [74].

Cadrul de reglementare pentru controlul pesticidelor cuprinde setul complet cu diferite tipuri de legislație care reglementează gestionarea pesticidelor. Pe lângă legislația privind pesticidele (a se vedea mai jos), aceasta poate include, de exemplu, legislația privind protecția mediului, sănătatea publică, sănătatea în muncă, apa, siguranța alimentelor, fauna sălbatică, protecția marină, protecția plantelor și gestionarea generală a substanțelor chimice. Cadrul cu reglementări include, de asemenea, obligațiile din cadrul instrumentelor internaționale. Multe legi privind pesticidele instituie un consiliu de înregistrare a pesticidelor pentru a examina și decide cu privire la cererile de înregistrare a pesticidelor. Un astfel de consiliu integrează, de regulă, expertize ale ministerelor și agențiilor naționale care se ocupă de diverse aspecte ale

gestionării pesticidelor pentru a asigura o reprezentare largă a disciplinelor relevante pentru evaluarea riscurilor. Comisiile de înregistrare a pesticidelor tind să includă personal relevant din ministerele responsabile pentru agricultură, sănătate (expertiză privind controlul vectorial, reziduuri de pesticide din alimente și pentru sănătatea profesională și pasageră) și mediu (expertiză privind soarta pesticidelor în mediu și toxicitate pentru pești, păsări, albine etc.). Comisiile de înregistrare a pesticidelor pot include în continuare reprezentanți ai ministerelor de transport (transport de mărfuri periculoase); forța de muncă (securitate și sănătate în muncă); comerț; și alte ministere relevante sau instituții academice sau de cercetare guvernamentale. Comitetul de înregistrare a pesticidelor respectă procedurile și criteriile stabilite pentru a determina dacă pesticidele specifice pot fi permise pe piață. Multe țări nu sunt în măsură să pună în aplicare sau să-și aplice legislația privind pesticidele din lipsa de fonduri. Acolo unde este posibil, prevederile ar trebui să fie incluse în lege pentru a asigura finanțarea adecvată a instituțiilor responsabile de punerea în aplicare și punerea în aplicare. În acest sens, este important să includem posibilitatea de a percepe comisioane pentru serviciile furnizate. Sunt posibile numeroase variații, cum ar fi pericolul de percepere a taxelor în legătură cu înregistrarea pesticidelor (de exemplu, pentru depunerea unei cereri), pentru aprobarea exemplarelor de containere cu pesticide sau pentru analiza de laborator la punctul de înregistrare sau import. Legislația privind pesticidele ar trebui să furnizeze dispozițiile necesare pentru a se asigura că depozitarea pesticidelor este sigură și se conformează orientărilor tehnice relevante ale FAO [75]

În ultima parte a acestei secțiuni vor fi prezentate metode de gestionare a deșeurilor pentru categoria de nanoparticule și nanomateriale. Astfel că, această problemă arată că metodele de gestionare a deșeurilor pentru nanoproducte trebuie să fie dezvoltate înainte ca primul nanoproduct să fie eliminat. Etichetele de identificare cu frecvență radio (RFID) ar putea fi implementate pentru a nanoproducte coduri de bare și pentru a facilita segregarea lor în timpul tratării deșeurilor. Acest lucru ar permite recuperarea nanoparticulelor fabricate din materiale scumpe (cum ar fi aurul) sau nanoparticule cu proprietăți toxice (precum cadmiu). Orice sistem de etichetare ar trebui să evite crearea mai multor riscuri de mediu. Reglementările legale sunt cea mai crucială problemă. În momentul de față, nici un nanodeșeu nu a fost reglementat ca fiind deșeu periculos. Proiectul din cadrul Centrului Internațional Woodrow Wilson privind Nanotehnologiile Emergente (PEN) a emis un raport pentru a evidenția sfârșitul reglementării nanotehnologiilor. PEN examinează modul în care nanodeșeurile ar putea fi reglementate în conformitate cu legile existente din Statele Unite. Unele dintre deșeurile provenite în urma

nanotehnologiei sunt și vor fi convenționale, dar altele vor include nanomateriale în fluxul de deșuri, indiferent dacă intră într-un depozit de gunoi, incinerator sau alte scopuri. Acest raport folosește două studii ipotetice de caz bazate pe experiența actuală pentru a examina modul în care nanodeșeurile ar putea fi reglementate în conformitate cu legile federale existente. Un alt exemplu, British Standards Institution a lansat Documentul PAS130 cu îndrumări privind etichetarea nanoparticulelor și produsele care conțin nanoparticule fabricate [72].

Roy Amara, fost președinte al Institutului pentru Viitor, a făcut următoarea declarație, care este denumită acum „Legea lui Amara”: „Avem tendința de a supraestima efectul unei tehnologii pe termen scurt și subestima efectul pe termen lung”. Creșterea unui potențial pericol din partea necontrolată, neprevăzută a eliberării nanoparticulelor din deșuri în mediu, este considerată o perspectivă a legii lui Amara și sugerează luarea în considerare a următoarelor probleme importante: (1) Acțiuni de reglementare care necesită informații de bază de la companii producătoare de nanomateriale. Aceste informații ar trebui să includă nivelurile și natura nanomaterialelor produse și emise. Etichetarea produselor care conțin nanoparticule este propusă ca mijloc de a facilita separarea și recuperarea nanomaterialelor. (2) Durata de viață preconizată a produselor care conțin nanoparticule, de exemplu frigidera din cutii cu conținut de nanoargint. (3) Anchete cu astfel de parametri precum nivelul și intensitatea eliberării nanoparticulelor din deșuri sub influența apei și umidității. Deșeurile care conțin nanoparticule trebuie depozitate într-un mod care să împiedice interacțiunea nanoparticulelor cu apa. (4) Toxicitatea potențială a nanoparticulelor eliberate. (5) Necesitatea materialelor de referință pentru studiile nanoecotoxicologice. Reciclarea nanoproduselor va necesita separarea nanoproduselor utilizate, demontarea componentelor lor (de exemplu, straturile de compozit de la aparatele de uz casnic) și posibilele reutilizări și recuperări din ce ar putea fi realizat cu metode chimice sau fizice. Arderea este încă o posibilitate de tratare a deșeurilor, aplicabilă în cazul materialelor bogate în carbon, eliminate în cantități vrac [72].

VIII. Concluzii finale

După cum este prezentat în raportul prezentat, fitoremedierea este cea mai ieftină tehnologie folosită în tratarea solurilor contaminate cu metale grele dar și cu alți compuși toxici. În comparație cu alte metode de remediere, tehnicile de remediere biologice, cu precădere fitoremedierea, este cea mai ieftină tehnică în comparație cu alte tehnici de remediere fizico-chimice ce conțin metodele tradiționale de remediere a diverselor tipuri de deșeuri.

Faptul că tehnicile de remediere, în special tehnica de fitoextracție folosește biomasa de plante recoltată în scopul producerii de „energie verde” este un avantaj deosebit. Această tehnică, care utilizează plantele cu scopul remedierii solurilor contaminate și mai ales cu formarea de bioenergie nepoluantă trebuie utilizată mult mai des și de către mult mai mulți oameni.

Problema mondială legată de contaminarea solurilor cu metale grele, dar și alți compuși toxici este de mare interes, astfel că fitoremedierea este o tehnică foarte importantă și promițătoare de purificare a solurilor contaminate cu metale grele. Totodată, această tehnică prezintă și dezavantaje pe lângă avantajele promițătoare, și aceea că rata de creștere a speciilor de plante care acumulează metale grele este foarte lentă, prezintă o biodisponibilitate scăzută a metalelor grele, de asemenea se va necesita o perioadă mai mare de timp pentru remediere.

În cadrul raportului a fost elaborat un studiu cu privire la bioacumularea diversilor compuși toxici în greu, compușii folosiți au fost metale grele și nanoparticule. Din rezultatele obținute în urma analizei efectuată prin tehnica spectrometriei de masă cu plasmă cuplată inductiv au rezultat concentrații semnificative de Ti în probele tratate cu nanoparticule, acumularea cea mai mare fiind în rădăcină.

Situație asemănătoare întâlnim și în cazul probei tratată cu Cd, rădăcina fiind cea care acumulează cel mai mult conținut de metale grele. De asemenea, observăm aceeași caracteristică și în cazul probelor tratate cu sursă de Pb, astfel cantitățile cele mai mari de metale au fost semnalate tot în rădăcină. Observăm că Hg nu are o concentrație foarte mare în relație cu celelalte metale, dar totuși este prezentă o cantitate relativ mică în frunzulițele grâului.

Analizând datele prezentate în raport se poate concluziona faptul că pentru a se putea menține în stare bună calitatea solului și a apelor, trebuie respectată legislația în vigoare cu privire la folosirea pesticidelor, cât și concentrațiile maxim admise în cazul metalelor grele.

Aplicarea intensivă de pesticide pe solurile cultivate cât și poluarea cu metale grele vor avea repercursiuni grave asupra sănătății oamenilor, inducând intoxicații grave, iar acumularea pe termen lung în organism cu metale grele va provoca dereglări atât la nivelul organelor, cât și psihice. Tocmai din acest motiv trebuie să se țină cont de reglementările în vigoare cu privire la utilizarea pesticidelor și la poluarea cu metale grele.

Bibliografie.

- [1] FAO & ITPS 2015 -Status of the World's Soil Resources (SWSR) – Main Report. Food and Agriculture Organization of the United Nations and Intergovernmental Technical Panel on Soils, Rome, Italy. 2015.
- [2] Natalia Rodríguez Eugenio MM, Daniel Pennock. FAO_Soil pollution a hidden reality. FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS - Rome. 2018.
- [3] Gregorič A, Vaupotič, J., Kardos, R., Horváth, M., Bujtor, T. & Kovács, T. Radon emanation of soils from different lithological units. *Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences*. 2013;8(2).
- [4] Blume H-P, Brümmer, G.W., Fleige, H., Horn, R., Kandeler, E., Kögel-Knabner, I., Kretschmar, R., Stahr, K. & Wilke, B.-M. *Soil Science*. Berlin Heidelberg, Springer-Verlag. 2016.
- [5] J. Alloway B. *Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability*.2013.
- [6] Garcia-Perez J, Boldo E, Ramis R, Pollan M, Perez-Gomez B, Aragonés N, et al. Description of industrial pollution in Spain. *BMC public health*. 2007;7:40.
- [7] Saha JK, Selladurai, R., Coumar, M.V., Dotaniya, M.L., Kundu, S. & Patra, A.K. *Soil Pollution - An Emerging Threat to Agriculture. Environmental Chemistry for a Sustainable World. Environmental Chemistry for a Sustainable World*. 2017.
- [8] Mileusnić M, Mapani BS, Kamona AF, Ružičić S, Mapaure I, Chimwamurombe PM. Assessment of agricultural soil contamination by potentially toxic metals dispersed from improperly disposed tailings, Kombat mine, Namibia. *Journal of Geochemical Exploration*. 2014;144:409-20.
- [9] Mirsal I. *Soil Pollution- Origin, Monitoring & Remediation*. Springer Science & Business Media. 2008.
- [10] Mansouri A, Cregut M, Abbes C, Durand MJ, Landoulsi A, Thouand G. The Environmental Issues of DDT Pollution and Bioremediation: a Multidisciplinary Review. *Applied biochemistry and biotechnology*. 2017;181:309-39.
- [11] Stewart WM, Dibb DW, Johnston AE, Smyth TJ. The Contribution of Commercial Fertilizer Nutrients to Food Production. *Agronomy Journal*. 2005;97:1-6.
- [12] Xia L, Lam S, Yan X, Chen D. How Does Recycling of Livestock Manure in Agroecosystems Affect Crop Productivity, Reactive Nitrogen Losses, and Soil Carbon Balance?2017.
- [13] Nicholson F, Smith SR, Alloway BJ, Carlton-Smith C, Chambers BJ. An inventory of heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales2003.
- [14] F.A. Nicholson BJC, J.R. Williams, R.J. Unwin. Heavy metal contents of livestock feeds and animal manures in England and Wales. *Bioresource Technol*. 1999;70.
- [15] Rajaganapathy V. XF, Sreekumar D., Mandal P.K. Heavy metal contamination in soil,water and fodder and their presence in livestock and products. a review. *J Environ Sci & Tech*. 2011;4(3).
- [16] Ashraf S, Ali Q, Zahir ZA, Ashraf S, Asghar HN. Phytoremediation: Environmentally sustainable way for reclamation of heavy metal polluted soils. *Ecotoxicology and environmental safety*. 2019;174:714-27.
- [17] Ansari A, Lanza G, Gill S, Gill R, Newman L. *Phytoremediation: Management of Environmental Contaminants Volume-2*2015.

- [18] Cristaldi A, Conti GO, Jho EH, Zuccarello P, Grasso A, Copat C, et al. Phytoremediation of contaminated soils by heavy metals and PAHs. A brief review. *Environmental Technology & Innovation*. 2017;8:309-26.
- [19] Palmroth MR, Koskinen PE, Kaksonen AH, Munster U, Pichtel J, Puhakka JA. Metabolic and phylogenetic analysis of microbial communities during phytoremediation of soil contaminated with weathered hydrocarbons and heavy metals. *Biodegradation*. 2007;18:769-82.
- [20] Alvarez-Vázquez LJ, Martínez A, Rodríguez C, Vázquez-Méndez ME, Vilar MA. Mathematical analysis and optimal control of heavy metals phytoremediation techniques. *Applied Mathematical Modelling*. 2019;73:387-400.
- [21] Yang Z, Shi W, Yang W, Liang L, Yao W, Chai L, et al. Combination of bioleaching by gross bacterial biosurfactants and flocculation: A potential remediation for the heavy metal contaminated soils. *Chemosphere*. 2018;206:83-91.
- [22] Mahar A, Wang P, Ali A, Awasthi MK, Lahori AH, Wang Q, et al. Challenges and opportunities in the phytoremediation of heavy metals contaminated soils: A review. *Ecotoxicology and environmental safety*. 2016;126:111-21.
- [23] Khalid S, Shahid M, Niazi NK, Murtaza B, Bibi I, Dumat C. A comparison of technologies for remediation of heavy metal contaminated soils. *Journal of Geochemical Exploration*. 2017;182:247-68.
- [24] Parmar S, Singh V. Phytoremediation Approaches for Heavy Metal Pollution: A Review. *Journal of Plant Science and Reserach*. 2015;2:139.
- [25] Sarwar N, Imran M, Shaheen MR, Ishaque W, Kamran MA, Matloob A, et al. Phytoremediation strategies for soils contaminated with heavy metals: Modifications and future perspectives. *Chemosphere*. 2017;171:710-21.
- [26] Rodriguez L, Lopez-Bellido FJ, Carnicer A, Recreo F, Tallos A, Monteagudo JM. Mercury Recovery from Soils by Phytoremediation. In: Lichtfouse E, Schwarzbauer J, Robert D, editors. *Environmental Chemistry: Green Chemistry and Pollutants in Ecosystems*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2005. p. 197-204.
- [27] Toth G, Hermann T, Szatmari G, Pasztor L. Maps of heavy metals in the soils of the European Union and proposed priority areas for detailed assessment. *Sci Total Environ*. 2016;565:1054-62.
- [28] Edelstein M, Ben-Hur M. Heavy metals and metalloids: Sources, risks and strategies to reduce their accumulation in horticultural crops. *Sci Hortic-Amsterdam*. 2018;234:431-44.
- [29] Alves LR, Dos Reis AR, Gratão PL. Heavy metals in agricultural soils: From plants to our daily life. *Cientifica*. 2016;44:346.
- [30] Toth G, Hermann T, Da Silva MR, Montanarella L. Heavy metals in agricultural soils of the European Union with implications for food safety. *Environment international*. 2016;88:299-309.
- [31] Gall JE, Boyd RS, Rajakaruna N. Transfer of heavy metals through terrestrial food webs: a review. *Environmental monitoring and assessment*. 2015;187:201.
- [32] ISHWAR CHANDRA YADAV NLD. Pesticides Classification and Its Impact on Human and Environment. *Environ Sci & Engg*. 2017;6.

- [33] Yadav IC, Devi NL, Syed JH, Cheng Z, Li J, Zhang G, et al. Current status of persistent organic pesticides residues in air, water, and soil, and their possible effect on neighboring countries: a comprehensive review of India. *Sci Total Environ*. 2015;511:123-37.
- [34] Fishel FM, Ferrell JA. Managing pesticide drift. Agronomy department PI232. 2013;University of Florida, Gainesville, FL, USA
- [35] WHO. The WHO recommended classification of pesticides by hazard and guidelines to classification: 2009. World Health Organization, 20 Avenue Appia, 1211. 2009;Geneva 27, Switzerland.
- [36] WHO F. Pesticide residues in food — 1999 evaluations. Part II —toxicological. Joint FAO/WHO Meeting on Pesticide Residues. 2000;World Health Organization, Geneva.
- [37] Sacramento CA. Department of pesticide regulation “What are the Potential Health Effects of Pesticides?”. Community Guide to Recognizing and Reporting. 2008;Pesticide Problems:27-9.
- [38] Lorenz ES. Potential health effects of pesticides. *Agricultural Communications and Marketing*. 2009:1-8.
- [39] PAN. Pesticides and health hazards Facts and figures. Pesticide Action Network, Germany, GLS Gemeinschaftsbank. 2012.
- [40] Mostafalou S, Abdollahi M. Concerns of environmental persistence of pesticides and human chronic diseases. *Clinical and Experimental Pharmacology*. 2012;S5: e002.
- [41] Lee WJ, Colt J.S., Heineman EF, McComb R, Weisenburger DD, Lijinsky W, et al. Agricultural pesticide use and risk of glioma in Nebraska, United States. *Occupational and Environmental Medicine*. 2005;62:786-92.
- [42] Shim YK, Mlynarek SP, van Wijngaarden E. Parental exposure to pesticides and childhood brain cancer: US Atlantic coast childhood brain cancer study. *Environmental Health Perspectives*. 2009;117:1002-6.
- [43] Heck JE, Charbotel B, Moore LE, Karami S, Zaridze DG, Matveev V, et al. Occupation and renal cell cancer in Central and Eastern Europe. *Occupational and Environmental Medicine*. 2010:47-53.
- [44] Xu X, Dailey AB, Talbott EO, Ilacqua VA, Kearney G, Asal NR. Associations of serum concentrations of organochlorine pesticides with breast cancer and prostate cancer in US adults. *Environmental Health Perspectives*. 2010:60-6.
- [45] Band PR, Abanto Z, Bert J, Lang B, Fang R, Gallagher RP, et al. Prostate cancer risk and exposure to pesticides in British Columbia farmers. *Prostate*. 2011:168-83.
- [46] Cocco P, Satta G, Dubois S, Pili C, Pilleri M, Zucca M, et al. Lymphoma risk and occupational exposure to pesticides: Results of the Epilymph study. *Occupational and Environmental Medicine*. 2013:91-8.
- [47] Elbaz A, Clavel J, Rathouz PJ, Moisan F, Galanaud JP, Delemotte B, et al. Professional exposure to pesticides and Parkinson disease. *Annals of Neurology*. 2009:494–504.
- [48] Hayden KM, Norton MC, Darcey D, Ostbye T, Zandi PP, Breitner JCS, et al. Occupational exposure to pesticides increases the risk of incident AD the cache county study. *Neurology*. 2010:1524-30.

- [49] Tanner CM, Kamel F, Ross GW, Hoppin JA, Goldman SM, Korell M, et al. Rotenone, paraquat, and Parkinson's disease. *Environmental Health Perspectives*. 2011;866–72.
- [50] Abdullah NZ, Ishaka A, Samsuddin N, Mohd RR, Mohamed AH. Chronic organophosphate pesticide exposure and coronary artery disease: Finding a bridge. *IUM Research, Invention and Innovation Exhibition (IRIIE)*. 2011.
- [51] Andersen HR, Wohlfahrt-Veje C, Dalgård C, Christiansen L, Main KM, Nellemann C, et al. Paraoxonase 1 polymorphism and prenatal pesticide exposure associated with adverse cardiovascular risk profiles at school age. *PLoS One*. 2012;7:e36830.
- [52] Son HK, Kim SA, Kang JH, Chang YS, Park SK, Lee SK, et al. Strong associations between low-dose organochlorine pesticides and type 2 diabetes in Korea. *Environment international*. 2010;36:410-4.
- [53] Petrelli G, Mantovani A. Environmental risk factors and male fertility and reproduction. *Contraception*. 2002:297-300.
- [54] Greenlee AR, Arbuckle TE, Chyou PH. Risk factors for female infertility in an agricultural region. *Epidemiology*. 2003:429-36.
- [55] Winchester PD, Huskins J, Ying J. Agrichemicals in surface water and birth defects in the United States. *Acta Paediatrica*. 2009:664-9.
- [56] Mesnage R, Clair E, de Vendômois JS, Seralini GE. Two cases of birth defects overlapping Stratton-Parker syndrome after multiple pesticide exposure. *Occupational and Environmental Medicine*. 2010:359-.
- [57] Xavier R, Rekha K, Bairy KL. Health perspective of pesticide exposure and dietary management. *Malaysian Journal of Nutrition*. 2004:39-51.
- [58] Chakraborty S, Mukherjee S, Roychoudhury S, Siddique S, Lahiri T, Ray MR. Chronic exposures to cholinesterase inhibiting pesticides adversely affect respiratory health of agricultural workers in India. *Journal of Occupational Health*. 2009:488-97.
- [59] Hoppin JA, Umbach DM, London SJ, Henneberger PK, Kullman GJ, Coble J, et al. Pesticide use and adult-onset asthma among male farmers in the agricultural health study. *European Respiratory Journal*. 2009:1296-303.
- [60] Harrison SA. The fate of pesticides in the environment. *Agrochemical Fact*. 1990;Sheet # 8, Penn, USA.
- [61] Warheit DB, Sayes CM, Reed KL, Swain KA. Health effects related to nanoparticle exposures: Environmental, health and safety considerations for assessing hazards and risks. *Pharmacology & Therapeutics*. 2008;120:35-42.
- [62] Christian Kirchner, Tim Liedl, Stefan Kudera, Teresa Pellegrino, Almudena Munoz Javier, Hermann E. Gaub, et al. Cytotoxicity of colloidal CdSe and CdSe-ZnS Nanoparticles. *Nano Lett*. 2004;5:331-8.
- [63] Yang RS, Chang LW, Wu JP, Tsai MH, Wang HJ, Kuo YC, et al. Persistent tissue kinetics and redistribution of nanoparticles, quantum dot 705, in mice: ICP-MS quantitative assessment. *Environ Health Perspect*. 2007;115:1339-43.

- [64] Sun L, Li Y, Liu X, Jin M, Zhang L, Du Z, et al. Cytotoxicity and mitochondrial damage caused by silica nanoparticles. *Toxicology in vitro : an international journal published in association with BIBRA*. 2011;25:1619-29.
- [65] Cho M, Cho WS, Choi M, Kim SJ, Han BS, Kim SH, et al. The impact of size on tissue distribution and elimination by single intravenous injection of silica nanoparticles. *Toxicology letters*. 2009;189:177-83.
- [66] Al Samri MT, Silva R, Almarzooqi S, Albawardi A, Othman AR, Al Hanjeri RS, et al. Lung toxicities of core-shell nanoparticles composed of carbon, cobalt, and silica. *Int J Nanomedicine*. 2013;8:1223-44.
- [67] Tan KX, Barhoum A, Pan S, Danquah MK. Risks and toxicity of nanoparticles and nanostructured materials. 2018:121-39.
- [68] Yun JW, Yoon JH, Kang BC, Cho NH, Seok SH, Min SK, et al. The toxicity and distribution of iron oxide-zinc oxide core-shell nanoparticles in C57BL/6 mice after repeated subcutaneous administration. *Journal of applied toxicology : JAT*. 2015;35:593-602.
- [69] Handy RD, von der Kammer F, Lead JR, Hasselov M, Owen R, Crane M. The ecotoxicology and chemistry of manufactured nanoparticles. *Ecotoxicology*. 2008;17:287-314.
- [70] Turan NB, Erkan HS, Engin GO, Bilgili MS. Nanoparticles in the aquatic environment: Usage, properties, transformation and toxicity—A review. *Process Safety and Environmental Protection*. 2019;130:238-49.
- [71] Mo Y, Gu A, Tollerud DJ, Zhang Q. Nanoparticle Toxicity and Environmental Impact. 2016:117-43.
- [72] Bystrzejewska-Piotrowska G, Golimowski J, Urban PL. Nanoparticles: their potential toxicity, waste and environmental management. *Waste management*. 2009;29:2587-95.
- [73] Fijalkowski K, Rorat A, Grobelak A, Kacprzak MJ. The presence of contaminations in sewage sludge - The current situation. *Journal of environmental management*. 2017;203:1126-36.
- [74] EFSA. How Pesticides are regulated in the EU. EFSA and the assessment of active substances.
- [75] WHO, FAO. International Code of Conduct on Pesticide Management. Guidelines on Pesticide Legislation. 2015.
- [76] Norma igienico-sanitară pentru alimente din 16.12.1998, Art. 97, Capitolul VI.



ACADEMIA OAMENILOR DE ȘTIINȚĂ DIN ROMÂNIA

Raport de cercetare științifică

Director de Proiect:

Prof. Dr. Ing. Andronescu Ecaterina

Cercetător:

Chim. Jrđ. Ilie Cornelia-Ioana

2019

Cuprins

Introducere	2
1. Poluarea solului	3
2. Poluarea apei	5
3. Efectele compușilor toxici asupra plantelor, animalelor și omului	8
3.1. Pesticidele.....	8
3.1.1. Beneficiile pesticidelor.....	11
3.1.2. Riscurile utilizării pesticidelor	12
3.1.3. Efectele pesticidelor asupra sănătății umane.....	14
3.2. Metalele grele.....	20
3.2.1. Riscurile utilizării metalelor grele.....	20
3.2.2. Efectele metalelor grele asupra sănătății umane	25
4. Metode de remediere ecologică a solurilor și a apelor contaminate.....	26
5. Evaluarea bioacumulării compușilor toxici.....	29
5.1. Evaluarea bioacumulării compușilor toxici din plante.....	29
5.2. Evaluarea bioacumulării compușilor toxici din alimente.....	34
Concluzii	39
Bibliografie.....	40

Introducere

Poluarea solurilor și a apelor reprezintă o provocare globală , iar efectele devastatoare ale contaminării mediului înconjurător de până acum impun aplicarea unor strategii, de actualitate, care să fie în concordanță cu industria și impactul omului asupra mediului, respectiv cu efectele asupra sănătății a miliardelor de oameni.

Metodele folosite în agricultura actuală includ utilizarea pesticidelor, care sunt cunoscute pentru capacitatea lor de a provoca efecte negative asupra sănătății oamenilor, animalelor și implicit asupra mediului înconjurător . Este necesară o abordare strategică pentru reducerea consumului acestor substanțe chimice și implementarea unor practici sustenabile/ standarde internaționale ecologice și care prezintă mai puține riscuri pentru sănătatea populației.

Prezenta lucrare este structurată în cinci părți, astfel: în primele două părți sunt descrise principalele forme de poluare a solului și a apei, în a treia parte sunt prezentate efectele pesticidelor și ale metalelor grele asupra plantelor, animalelor și omului, urmate de descrierea unor tehnici de remediere ecologică, iar ultima parte cuprinde evaluarea compușilor toxici din alimente.

1. Poluarea solului

În conformitate cu FAO (Food and Agriculture Organization of United States) și ITPS (Intergovernmental Technical Panel on Soils), poluarea solului se referă la prezența unei substanțe chimice la concentrații mai mari decât cele normale și care are efecte negative asupra oricărui organism nevizat [1].

Mineritul, agricultura și defrișările sunt activități mari consumatoare de energie și în același timp provoacă direct sau indirect poluarea mediului înconjurător [2]. Mineritul produce cantități mari de materiale geologice (roci), care au un conținut semnificativ de metale (plumb, arsen, cadmiu), sulfuri metalice, sulfati și carbonați [2]. Utilizarea pesticidelor în agricultură determină poluarea solului și a apei [2]. Defrișările afectează indirect calitatea terenurilor și a apei prin creșterea eroziunii solului, a transportului de sedimente și a eliminării nutrienților din soluri [2].

Speciile de plante invazive au un impact semnificativ asupra calității terenurilor prin crearea unor condiții toxice pentru alte plante și prin creșterea riscului de incendii [2].

Aceste activități pot afecta salinitatea și aciditatea solului prin eliberarea sau retenția metalelor / sărurilor metalice, producând efecte asupra apelor de suprafață și subterane [2]. Este important să recunoaștem impactul pe care aceste activități îl au asupra mediului înconjurător și este necesar să se realizeze un echilibru între beneficiile economice și sociale, respectiv nevoia de conservare a mediului [2].

Numeroasele activități din sectorul agricol contribuie din ce în ce mai mult la poluarea aerului, solului și a apei, iar în ultima perioadă se pune accent pe efectele negative ale agriculturii convenționale și mai puțin pe soluționarea acestor probleme [3].

Remedierea mediului contaminat (solurile și zonele umede) se poate realiza prin fitoremediere, ce se bazează pe capacitatea anumitor plante de bioacumulare a compușilor toxici [4]. Aceste tipuri de plante au o dezvoltare rapidă, tolerează metalele grele și pot asigura asimilarea prin rădăcini a compușilor prezenți în sol [4]. În plus, pentru a crește biodisponibilitatea și absorbția metalelor se folosesc microorganisme rizosferice sau substanțe chimice [4]. Strategiile de fitoremediere pentru restaurarea solurilor contaminate pot fi realizate prin:

- fitoextracție;
- fitostabilizare;

- fitovolatilizare;
- fitodegradare;
- fitofiltrare;
- fitotransformare/ detoxifiere [4].

Înțelegerea proceselor naturale ale mediului înconjurător și invențiile oamenilor pentru a îmbunătăți supraviețuirea și confortul s-a realizat după ce s-a produs contaminarea și degradarea mediului, al căror ritm a crescut în continuu pe măsură ce populația progresa, mai ales după revoluția industrială din secolul al XVIII-lea [5].

Un dezastru ecologic în istoria americană l-a reprezentat la începutul secolului al XX-lea „The Love Chanel” [5]. A fost construit un canal în scopul generării și furnizării hidroenergiei pentru a satisface cerințele energetice ale zonelor industriale de lângă Niagara Falls. Proiectul nu a fost finalizat din motive economice, dar situl a fost trasformat într-un depozit de deșeuri chimice, iar după câteva decenii au fost construite locuințe în jurul canalului [5]. În 1977, deșeurile chimice au început să se scurgă în împrejurimile caselor rezultând efecte dezastruoase asupra sănătății populației [5].

La 26 aprilie 1986 s-a produs un accident nuclear catastrofal la centrala nucleară din Cernobil, Ucraina. Au fost observate în zonele afectate atât efectele acute în momentele imediate tragediei (moartea prin radiație a plantelor și animalelor), cât și efectele pe termen lung (schimbarea biodiversității, anomaliile citogenetice etc.) [5].

Toxicitatea cadmiului este considerată cea mai periculoasă dintre metalele grele, deoarece are mai multe efecte negative asupra microorganismelor, plantelor, sănătății animale și umane [5]. În întreaga lume au fost raportate o serie de incidente de contaminare cu cadmiu, însă un caz extrem de discutat s-a produs în anul 2006 la Fabrica Xianghe, care este situată în apropiere de râul Liuyang [5]. Inițial se producea sulfat de zinc, dar după ce au început să obțină indiu, se genera și cadmiu ca produs secundar [5]. Au fost observate în anul 2009 patologii asociate intoxicației cu cadmiu în rândul locuitorilor din acea regiune [5]. Exemplele pot continua, dar aceste cazuri sunt de ajuns pentru a înțelege efectele devastatoare ale poluării mediului înconjurător și impunerea unor strategii la nivel mondial, de actualitate, care să fie în concordanță cu industria și impactul omului asupra mediului.

2. Poluarea apei

Apa este compusul fundamental pentru supraviețuirea vieții pe pământ, iar proprietățile sale fizico-chimice sunt factorul cheie pentru metabolismul biochimic al oricărei forme de viață [6].

Aproximativ 97,5% din suprafața pământului este apă, dar pentru consumul uman este disponibilă doar 2,5 %, restul cantității de apă fiind în oceane și este prea sărată pentru consum. Cea mai mare parte a apei dulci disponibilă pe pământ este înghețată, iar distribuția globală a apei este prezentată în tabelul 1 [6].

Tabel 1. Distribuția globală a apei

Tipul de apă		Cantitatea (%)
apă totală		97,5
apă dulce		2,5
	ghețari	68,7
	ape subterane	30,1
	ape înghețate permanente	0,8
	<u>apa de suprafață și atmosferică</u>	
	lacuri de apă dulce	67,4
	averse (ploaie)	8,5
	umiditatea solului	12,2
râuri	1,6	
atmosferă	9,5	
plante și animale	0,8	

Poluarea apelor este o provocare globală care a crescut atât în țările dezvoltate, cât și în cele în curs de dezvoltare, compromițând creșterea economică, precum și sănătatea fizică și ecologică a miliardelor de oameni [7]. În ultima perioadă, atenția globală s-a îndreptat spre cantitatea de apă, chiar dacă eficiența utilizării apei și gestionarea defecțioasă a apelor uzate au creat probleme în ceea ce privește calitatea apei [7]. Scăderea globală a cantității de apă nu

este cauzată doar de lipsa resurselor, ci și de deteriorarea calității apei în multe țări, reducând astfel cantitatea de apă care poate fi folosită în siguranță [7].

Așezările umane, industriile și agricultura sunt principalele surse de poluare ale apei. La nivel mondial, circa 80% din apele reziduale sunt deversate în apele de suprafață, iar industria este responsabilă pentru eliminarea cantităților uriașe de metale grele, solvenți și alte deșeuri [7]. Agricultura joacă și ea un rol major în poluarea apei datorită utilizării produselor agrochimice, deversării reziduurilor de medicamente și a sedimentelor [7].

În majoritatea țărilor dezvoltate, poluarea agricolă a depășit-o pe cea industrială, astfel: în Uniunea Europeană 38% din apele subterane și de suprafață sunt contaminate, în Statele Unite ale Americii, agricultura este principala sursă de poluare, iar în China, contaminarea apelor cu derivați de azot se datorează fertilizatorilor utilizați în agricultură [7]. În ceea ce privește țările mai puțin dezvoltate, contaminarea apei se datorează apelor uzate provenite de la așezările umane și din industrie [7].

Poluanții apei se pot clasifica în:

➤ **fizici**

- temperatură (deșeuri de căldură provenite din industrie);
- culoare (coloranți și pigmenți);
- sedimente și materiale plutitoare (particule de sol, cauciuc, piele etc.);

➤ **chimici**

- compuși anorganici (metale, compuși fluorurați, clorurați etc.);
- compuși organici (pesticide)

➤ **biologici**

- agenți patogeni; alge [6].

Contaminarea apei are efecte negative asupra întregului ecosistem, iar în cazul omului, apa nepotabilă poate determina numeroase patologii. Există o varietate de microorganisme care răspândesc boli patogene și se găsesc, de obicei, în apele sistemelor de canalizare ale spitalelor și locuințelor. Pe lângă apariția microorganismelor, în apele uzate pot apărea reziduri de metale grele, pesticide, compuși organici etc., cu efecte grave asupra mediului înconjurător [6].

Activitățile omului asupra mediului înconjurător determină necesitatea protejării și restabilirii ecosistemului. Este necesară o abordare strategică a poluării apei, care să se potrivească cu limitele tehnologice, sustenabile și economice pentru a ajunge la standardul dorit, precum:

- păstrarea și protejarea resurselor acvatice pentru conservarea biodiversității;
- dezvoltarea obiectivelor și măsurilor de restaurare adecvate, ținând cont de potențialul natural al zonei și din punct de vedere socio-economic;
- concentrarea pe fezabilitate având în vedere considerațiile științifice, financiare, sociale etc.;
- utilizarea unor tehnici agricole ecologice bazate pe bioremediere, care implică utilizarea microorganismelor și a plantelor;
- folosirea unor tehnici de bioinginerie care folosesc plantele vii cu plantele moarte sau cu materiale anorganice pentru a preveni eroziunea, retenția sedimentelor și a altor poluanți;
- adoptarea unui management pentru monitorizarea continuă și adăugarea modificărilor de câte ori este necesar [6].

3. Efectele compușilor toxici asupra plantelor, animalelor și omului

Terenurile contaminate cu pesticide pot fi găsite în întreaga lume datorită utilizării excesive a insecticidelor, erbicidelor și fungicidelor. Multe dintre pesticidele care au fost folosite odată intensiv sunt acum interzise și s-au dovedit a fi dăunătoare asupra sănătății [8].

3.1. Pesticidele

Orice substanță, amestec de substanțe chimice sau agenți biologici cu rolul de a respinge, distruge sau controla orice dăunător sau să ajute la dezvoltarea plantelor face parte din clasa pesticidelor [9].

Pesticidele sunt utilizate pentru a reduce pierderile cauzate de insectele dăunătoare, de plantele invazive sau a agenților patogeni pentru a asigura aprovizionarea cu alimente la nivel mondial [9]. Acești agenți acționează prin atragerea și distrugerea dăunătorului de interes [10], iar din această categorie fac parte insecticidele, fungicidele, erbicidele, rodenticidele, moluscidele, nematocidele și regulatorii de creștere ai plantelor [9].

O importanță deosebită a utilizării acestor agenți o reprezintă prevenirea sau oprirea transmiterii anumitor boli la om, dar pe de altă parte, folosirea excesivă a pesticidelor duce la rezistența dăunătorilor [10]. Aceste substanțe chimice prezintă o solubilitate mare în apă și sunt stabile la temperatură, iar acest lucru poate duce la consecințe grave în cazul unei neutilizări reglementate asupra mediului înconjurător (aplicarea unor cantități mai mari decât cele necesare sau a pulverizării necorespunzătoare, ce poate duce la afectarea locuitorilor, respectiv a florei, faunei, apei, viețuitoarele acvatice etc.) [9, 10].

Pesticidele pot fi substanțe organice sau anorganice, care pot fi clasificate în funcție de structura chimică, de modul de acțiune, modul de pătrundere în organism și a organismelor/speciilor țintă. În funcție de structura lor chimică, pesticidele se pot clasifica în:

- compuși organoclorinici: DDT - 1, 1' - (2, 2, 2 - triclوروetane - 1, 1 - diil) bis (4-clorobenzen), metoxicloro - 1 - metoxi - 4 - [2, 2, 2 - tricloro - 1 - (4 - metoxifenil) etil] benzen;
- compuși organofosforici: Chlorpyrifos - dietoxi - sulfanilidene - (3, 5, 6 - tricloropiridin-2-il) oxi- λ^5 -fosfat, Quinalphos, Phorate, Diazinon, Fenitrothion, Acephate, Dimethoate, Fenthion, Isofenfos, Phosphamidon, Temephos, Triazophos;

- carbamați: Oxamil - metil (1Z)- 2 -(dimetilamino) - N - (metilcarbamoiloxi) - 2 - oxoetanimidioat, Carbofuran (2, 2-dimetil-3H-1-benzofuran-7-il) N-metilcarbammat etc.;
- piretroide: Allethrins - (2 - metil - 4 - oxo - 3 - prop - 2 - enilciclopent - 2-en-1-il) 2, 2 - dimetil - 3 - (2 - metilprop - 1 - enil) ciclopropan - 1 - carboxilat, Deltametrin - [ciano - (3 - fenoxifenil) metil] 3 - (2, 2 - dibromoetenil)-2, 2-dimetilciclopropan-1-carboxilat etc.;
- neonicotinoide: acetamiprid, imidacloprid, tiametoxam etc.;
- compuși organici: acetat de trifenilstanil, hidroxid de triciclohexiltin;
- compuși organomercurici: clorură etilenmercurică, bromură fenilenmercurică;
- ditiocarbamați: Zineb (N-[2 - (sulfidocarbotoilamino) etil] carbamoditioat de zinc), Ziram (N, N - dimetilcarbamoditioat de zinc) etc.;
- compuși benzimidazolici: Benomyl (metil N-[1- (butilcarbamoil)benzimidazol-2-il] carbamat), Carbendazim (metil N-(1H-benzimidazol-2-il) carbamat);
- compuși clorofenoxi: acid 2, 4-diclorofenoxiacetic, acid 2, 4, 5-triclorofenxiacetic, acid 4- (2, 4- diclorofenoxi)butiric, MCPA (acid 2-metil-4- clorofenoxiacetic), TCDD (2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-dioxin), DCPA (dimetil 2, 3, 5, 6-tetraclorobezen - 1, 4- dicarboxilat);
- derivați de biperidiniu: Paraquat (diclorură de 1,1'- dimetil-4, 4'- biperidiuniu) [9].

Pesticidele se mai pot clasifica în funcție de dăunătorul țintit în:

- acaricide: pentru controlul acarienilor și căpușelor;
- algicide: distrugerea algelor și a altor plante acvatice;
- avicide: sunt folosite pentru controlul populațiilor de păsări;
- bactericide: pentru controlul bacteriilor și bolilor bacteriene la plante;
- fungicide: pentru controlul bolilor fungice la plante și a anumitor fungi dăunători;
- erbicide: pentru controlul plantelor dăunătoare/ invadatoare (buruieni);
- insecticide: pentru controlul insectelor periculoase, ca de exemplu afidele;
- limacide sau moluscicide: pentru controlul diferitelor tipuri de moluște;

nematicide: pentru controlul viermilor;

rodenticide: pentru controlul rozătoarelor [11].

Figura de mai jos prezintă persistența, mobilitatea și mecanismele implicate în retenția pesticidelor în sol: absorbția în plante, volatilizarea, descompunerea chimică, transportul pe cale aeriană cu ajutorul vântului, degradarea chimică și microbiologică, respectiv absorbția/retenția în sol [9].

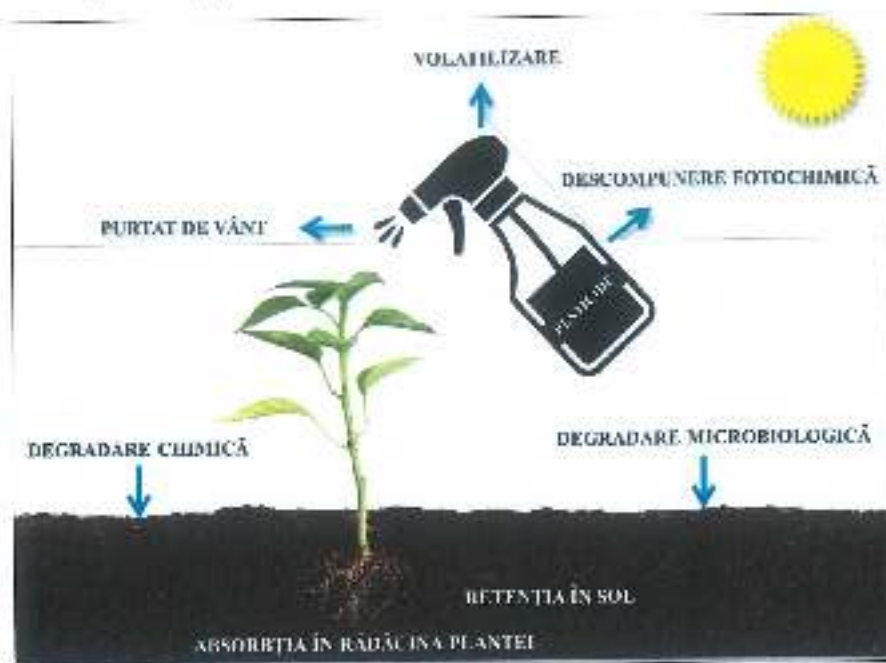


Figura 1. Transportul și absorbția pesticidelor în mediul înconjurător

Cele mai multe pesticide care persistă în sol sunt compuși organici, care pot conține inclusiv metale grele și prezintă numeroase efecte adverse asupra sănătății umane. Aceste substanțe chimice sunt foarte hidrofobe și lipofile, ceea ce implică o afinitate ridicată asupra stratului lipidic al membranelor celulare, respectiv posibilitatea de a pătrunde în țesuturi [9]. De asemenea, acești compuși prezintă o mobilitate ridicată, pot pătrunde ușor în faza gazoasă la temperaturi înalte și se pot volatiliza din sol în atmosferă, ceea ce implică un dezastru al mediului înconjurător deoarece pot fi transportați cu ajutorul vântului pe o arie mult mai mare decât cea inițială [9]. În general, compușii clorurați sunt volatili, iar acest lucru poate determina o absorbție/ bioacumulare a acestor substanțe periculoase în țesutul adipos, inclusiv în laptele matern, atât la om, cât și la animale [9].

Un alt pericol îl reprezintă produsele farmaceutice, hormonii, toxinele, agenții biologici (bacterii, viruși etc.), care au capacitatea de a pătrunde în mediul înconjurător, de a produce efecte ecologice dezastruoase și care nu sunt monitorizate frecvent [9].

3.1.1. Beneficiile pesticidelor

Obiectivul principal al utilizării pesticidelor este de a crește siguranța alimentară, respectiv creșterea nivelului de trai. Beneficiile secundare nu se observă imediat, dar au efecte pe termen lung, ca de exemplu creșterea producției duce la venituri mai mari sau igienizarea locurilor publice duce la o populație mai sănătoasă [12]. Schimbările climatice (creșterea temperaturii, scăderea precipitațiilor) reprezintă factorii determinanți în rezistența dăunătorilor și a agenților patogeni, iar acest lucru implică creșterea cantităților de pesticide utilizate [13]. Acest lucru implică creșterea dozelor, frecvenței de aplicare a pesticidelor asupra diferitelor soiuri de plante, fapt ce va avea un impact negativ asupra expunerii consumatorilor [13].

Cele mai importante beneficii ale utilizării pesticidelor au fost obținute în sănătatea publică, silvicultură și agricultură. Creșterea productivității s-a datorat mai multor factori, precum: utilizarea unor soiuri cu randament ridicat de semințe, aplicarea unor tehnologii de irigare avansată, utilizarea pesticidelor (îngrășăminte/ regulatori de creștere, erbicide, fungicide, insecticide etc.), fapt ce poate determina un randament și de patru ori mai mare [12].

Insecticidele reprezintă singura modalitate de combatere a insectelor care pot răspândi numeroase boli letale, cum ar fi malaria (principala cauză a mortalității în țările aflate în curs de dezvoltare) [12].

Un alt beneficiu al utilizării pesticidelor îl reprezintă protejarea și conservarea monumentelor istorice. Astfel, structurile din lemn sunt protejate de insectele și termitelor prin aplicarea insecticidelor specifice. O altă aplicabilitate este în transporturi sau a complexelor sportive (spații verzi), care folosesc foarte mult erbicidele și insecticidele pentru a păstra terenurile în condiții optime [12].

3.1.2. Riscurile utilizării pesticidelor

Utilizarea pesticidelor care nu acționează spre o specie țintă prezintă efecte negative asupra celor nevizate și afectează întreg ecosistemul [10]. Majoritatea substanțelor chimice folosite în tratamentul diverșilor dăunători se pot volatiliza foarte ușor, iar acest lucru implică efecte negative grave asupra plantelor din jur, implicit dispariția anumitor specii de plante și animale [10].

Pesticidele pot pătrunde în ecosistemele naturale prin două căi:

1. substanțele chimice ce prezintă caracter lipofil ajung în corpurile animalelor (țesutul adipos) prin ingerare, iar cu cât lanțul trofic este mai mare cu atât concentrația de pesticide crește;
2. substanțele solubile în apă pătrund în apele subterane și de suprafață determinând creșterea ariei contaminate și pot provoca daune grave speciilor nedorite [10].

Pătrunderea substanțelor chimice în apă poate fi rezultatul aplicării acestora în mediile acvatice sau în apropierea acestora, respectiv pe suprafața solului, iar cu ajutorul mecanismelor de scurgere și eroziune a solului, pesticidele se pot duce în rețeaua subterană.

O serie de factori sunt responsabili de retenția acestor substanțe chimice în apă, ca de exemplu proprietățile fizico-chimice (solubilitatea în apă, volatilitatea, stabilitatea la degradarea agenților biologici, stabilitatea la pH neutru sau bazic, temperatura etc.) [14]. Apa contaminată reprezintă o amenințare a speciilor acvatice datorită faptului că pot interveni schimbări fiziologice și adaptări la noile condiții de mediu, fapt ce poate determina dispariția anumitor specii de plante sau de animale acvatice [15].

Pe de altă parte, cantitatea de pesticide din apă reprezintă un risc pentru sănătatea umană. Apa potabilă poate proveni din diferite surse de apă și regiuni geografice, iar calitatea apei și conținutul de reziduuri poate fi diferit de la o zonă la alta [16]. O serie de pesticide au fost găsite în numeroase surse de apă potabilă, la concentrații mai mari decât cele admise, iar acest lucru reprezintă o problemă pentru sănătatea umană [16]. De exemplu, în Olanda au fost găsite reziduuri ale pesticidelor sau ale metaboliților acestora la două treimi din sursele de apă potabilă, fapt ce determină o monitorizare mult mai riguroasă a calității apei și o reglementare a utilizării pesticidelor [17].

În cazul plantelor, contaminarea cu pesticide poate duce la dispariția unor specii dorite, dar în privința celor nevizate există riscul ca acestea să aibă o sensibilitate mai ridicată

la boli, scade cantitatea semințelor, respectiv scade productibilitatea [10]. S-a constatat un impact devastator în urma aplicării erbicidelor cu spectru larg asupra productivității culturilor, respectiv a florei și faunei sălbatice. Insectele sunt cele mai sensibile la toate categoriile de pesticide, iar populațiile acestora pot scădea dramatic în cazul contaminării [10]. Cel mai mare impact asupra insectelor îl au erbicidele și insecticidele care nu au un domeniu îngust de aplicabilitate. Un astfel de exemplu îl reprezintă neonicotinoidele, care au avut efecte dezastruoase asupra multor specii de insecte, în special asupra albinelor, iar populațiile acestor polinizatori au scăzut cu până la 30% [10].

Aplicabilitatea în numeroase domenii a pesticidelor poate duce la nenumărate efecte negative asupra biodiversității și a ecosistemului, iar controlul și monitorizarea florei și faunei ne pot da informații despre impactul ecologic [18]. Populațiile de albine sunt principalii polenizatori, iar sănătatea acestora reprezintă un factor cheie în întreg ecosistemul. Albinele au rolul de a conserva și proteja flora planetei, iar continuarea lanțului trofic depinde de sănătatea și de necontaminarea acestor polenizatori cu substanțe chimice periculoase [18, 19].

Rezultatele studiilor privind concentrațiile și produșii de degradare ai pesticidelor, respectiv datele despre sănătatea organismelor acvatică trebuie incluse în evaluările riscurilor [20]. Legislația care reglementează calitatea și puritatea apei potabile trebuie să conțină:

- măsuri pentru a controla sursele de pesticide și pentru a reduce concentrațiile acestora;
- dezvoltarea unor tehnici rentabile, durabile și mai eficiente de remediere a reziduurilor de pesticide;
- evaluarea efectului factorilor externi asupra conținutului de pesticide [20].

Dezvoltarea continuă, modificările aduse legislației și a politicilor privind pesticidele vor reduce expunerea și riscurile pe care le prezintă oamenii și mediul înconjurător [20].

3.1.3. Efectele pesticidelor asupra sănătății umane

Pesticidele au îmbunătățit standardele sănătății umane prin controlul bolilor transmise de agenți biologici/ vectori, dar utilizarea acestora pe termen lung și fără o acțiune dură asupra speciilor țintă a determinat apariția unor efecte asupra sănătății [10]. Sugarii și copiii sunt cei mai vulnerabili la contaminarea cu reziduuri de pesticide, iar aplicarea acestora din ce în ce mai mult și fără a se respecta reglementările impuse crește probabilitatea expunerii la substanțe chimice toxice [10].

Conform Organizației Mondiale a Sănătății sunt raportate în fiecare an aproximativ 3000000 de cazuri de intoxicații cu pesticide și în jur de 220000 de decese, în țările aflate în curs de dezvoltare [10, 21]. Pesticidele pot pătrunde în organismul uman prin ingestie, inhalare sau prin piele, iar după trecerea mai multor bariere și mecanismelor de excreție a toxinelor ajung în țesuturi [10]. În funcție de concentrația acestor substanțe toxice pentru organism pot apărea numeroase simptome, după cum urmează:

- în cazul efectelor imediate poate apărea: cefalee, iritația nasului și a gâtului, erupții cutanate și mâncărimi, amețeli, diaree, dureri abdominale, greață și vărsături, vedere în ceață, orbire etc.;
- în urma expunerii prelungite pot apărea boli cronice sau chiar moartea pacientului [10, 22].

Toxicitatea acută (orală, dermală sau prin inhalare) reprezintă cel mai întâlnit pericol identificat, în timp ce toxicitatea țintită a unui organ specific ce a fost expus de nenumărate ori afectează ficatul, iar în cazul expunerii nerepetate produce iritație respiratorie [22]. Principalele efecte cauzate expunerii la pesticide sunt reprezentate în figura 2.

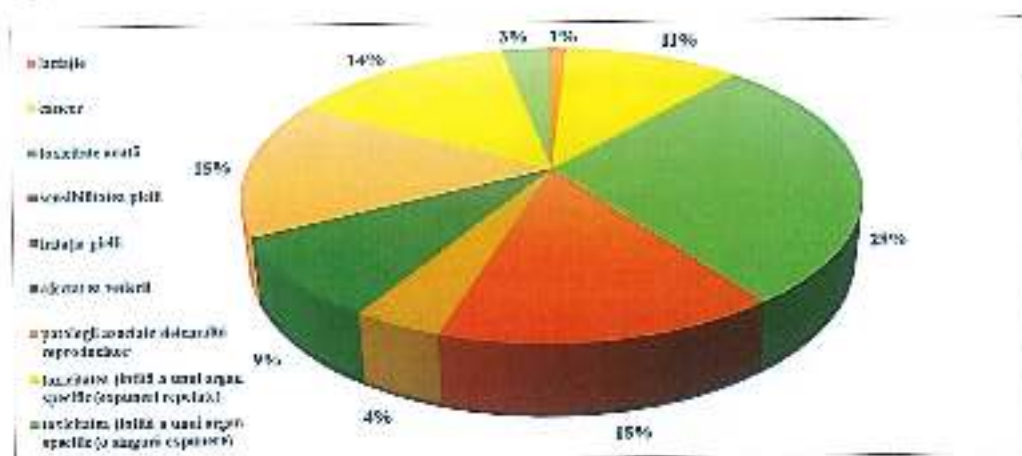


Figura 2. Clasificarea principalelor patologii cauzate de expunerea la pesticide [22]

Intoxicația cu pesticide poate afecta întreg organismul (sistemul nervos, circulator, respirator, imun și excretor), iar cele mai multe cazuri includ patologii ca: astm, alergii, hipersensibilitate, tulburări ale sistemului nervos (pierderea capacității de coordonare și de memorie), tumori maligne (cancer la sân, de prostată, ficat, ovare etc.), iar în cele din urmă survine decesul [10, 22].

O clasificare a efectelor adverse în funcție de principalele clase de substanțe poate fi:

- compușii organoclorinici (diclorodifeniltriclorețan-DDT, Dieldrin, Endosulfan, Heptaclor etc.) sunt responsabili de tulburările endocrine, hepatice și hematologice, scăderea secreției de insulină, respectiv de afectarea metabolismului lipidic [23-27];
- compușii organofosforici determină afectarea funcției colinesterazei, scăderea secreției de insulină, afectarea metabolismului proteinelor, carbohidraților și a grăsimilor, probleme ale sistemului endocrin și a celui nervos [25-28];

Acești compuși includ o varietate de pesticide și au reprezentat o alternativă a produșilor organoclorinici [26, 28]. Din această clasă de pesticide fac parte glifosfatul, malationul, parationul, dimetoatul etc. și determină în general tulburări endocrine [26, 29, 30]. De asemenea, studiile privind efectele glicofosfatului asupra sănătății umane confirmă relația dintre acest pesticid și numeroase patologii (hipertensiune, diabet, infarct, autism, insuficiență renală, Parkinson, Alzheimer, cancer) [31]. În plus, glicofosfatul poate cauza intoleranță la gluten, iar această afecțiune poate fi asociată cu deficiențele minerale, cu problemele de reproducere și există riscul de a dezvolta limfom non-Hodgkin [32].

- pesticidele din clasa carbamaților (aldicarb, carbofuran, ziram etc.) sunt asociate cu dezechilibrele endocrine, tulburările sistemului de reproducere și cu afectarea mecanismelor de metabolism celular și mitocondrial [24, 26, 33, 34].
- triazinele (atrazină, simazină, ametrină) pot determina dezechilibre endocrinologice și ale sistemului reproducător [24].

Persoanele care sunt cele mai vulnerabile la efectele pestidelor asupra sănătății datorită expunerii prelungite sunt fermierii [35]. Evaluarea parametrilor hepatici și renali, a activității butirilcolinesterazei și a capacității de reducere a fierului în plasma sanguină reprezintă biomarkerii pentru a determina efectele pesticidelor asupra sănătății [35].

Rezultatele unui studiu recent au confirmat scăderea drastică a activității butirilcolinesterazei, creșterea aspartat aminotransferazei, prezența unor niveluri mai ridicate ale capacității de reducere a fierului, precum și ale ureei și creatininei [35]. Astfel, se evidențiază faptul că expunerea profesională la amestecuri de substanțe chimice utilizate în agricultură poate duce la afectarea factorilor biochimici și a capacității antioxidante, iar monitorizarea acestor biomarkeri este importantă în detectarea și prevenirea bolilor cronice [35].

Bolile cardiovasculare reprezintă una din principalele cauze ale mortalității, iar pentru a clasifica substanțele chimice în funcție de cardiotoxicitate ar trebui să se elaboreze criterii conform Regulamentului (CE) nr. 1372 / 2008 [22]. Rezultatele evaluării patologiei cardiace în urma expunerii la pesticide (organofosfați, organotiofosfați, organoclorine, carbamați, piretroide, erbicide, triazoli ș.a.m.d.) la animale și oameni vor fi prezentate în tabelul 2 [22].

Tabelul 2. Efectele toxice asociate expunerii la pesticide ale sistemului cardiac la animale și la om

Clasa	Denumire comercială pesticid	Efecte ale cardiotoxicității	Referința
compuși organofosfați	diazinon	Analiza histopatologică a fibrelor musculare cardiace și scheletice a demonstrat zone mari afectate, cu pierderi ale striștilor transversale și spații interfasciculare largi	[36]
		Reducere funcțiile sistolice și diastolice	[37, 38]
		Crește stresul oxidativ în țesuturile cardiace	[37, 38]
		Crește peroxidarea lipidelor în plasmă	[37, 38]
		Induce deteriorarea nivelurilor oxidative	[36]
		Scăderea antioxidanților specifici sistemului cardiac	[42]
		Reducerea nivelului de GSII	[39]
		Inducerea apoptozei	[39]
		Ubicuitinarea totală a proteinelor miocardului crescut cu 70%	[39]
	metidation	Crește peroxidarea lipidică	[34]

Clasa	Denumirea comercială pesticid	Efecte ale cardiotoxicității	Referința
	clor pirifos	Cresc nivelurile de superoxid - dizmutază și catalază și scad cele ale glutatión S - transferazei	[40]
		Scade debitul cardiac și se îngroașă peretele ventriculului stâng.	[40]
	dimetoiat	Favorizează stresul oxidativ prin creșterea malondialdehidiei, a activității glutatión peroxidazei, superoxid - dizmutazei și catalazei.	[41]
		Cresc nivelurile plasmaticice ale colesterolului, trigliceridelor, ale lipoproteinelor cu densitate scăzută / ridicată	[41]
	lorat	congestie	[42]
		hemoragie	[42]
		degenerarea miofibrilei cardiace și îngustarea micocitelor	[42]
	dieldrin	Prolungarea QT fără anomalități anatomice și histopatologice	[43]
		Tahicardie	[44]
		Funcționarea anormală a ventriculelor	[44]
piretroide	permetrin	Atrofie cardiacă	[45]
		crește nivelul calciului și al expresiei genului Nrf2 la vârstnici	[45]
	praletrin	acidoză metabolică	[46]
		lezarea sinusurilor	[46]
	piretroide și metabolizator	Cresc riscul de patologii cardiovasculare	[47]
organo- clorine	endosulfan	crește activitatea superoxid - dizmutazei, catalazei și glutatión peroxidazei	[48]
		congestie severă	[48]

Clasa	Denumire comercială pesticid	Efecte ale cardiotoxicității	Referință
		hemoragii cu edem interstițial	[48]
		edem citoplasmatic, umflarea și vacuolizarea mitocondriilor celulelor miocardice	[48]
dipiridil	paraquat	modificări funcționale și geometrice ale miocardului, inclusiv mărirea diametrului sistolic al extremității ventriculare stângi	[49]
		micșorarea sarcomului și îngroșarea peretelui celular	[49]
		scăderea concentrațiilor de calciu intracelular	[50]
		creșterea necontrolată a apoptozei miocardice	[50]
		mărirea diametrelor diastolelor și sistolelor ale ventriculului stâng	[51]
		scutirea vârfului cardiomiocitelor și a vitezei maxime de scutire / relenție	[51]
		creșterea apoptozei	[51]
		anomalii cardiace și parametri anormali	[52]
		supresarea funcției cardiomiocitelor	[52]
		deteriorarea mitocondrială	[52]
		favorizează fosforilarea și autofagole, iar supraviețuirea celulară este redusă	[52]
		Crește rata de descompunere a calciului intracelular	[53]
fosfide	fosfidă de aluminiu	modifică parametrii electrocardiogramei	[54]
		crește stresul oxidativ	[48]
		reduce complexe mitocondriale, urmate de creșterea peroxidării lipidice și declinul membranei mitocondriale, respectiv de	[55]

Clasa	Denumire comercială pesticid	Efecte ale cardiotoxicității	Referința
		moartea celulară	
		creșterea concentrației de radical hidroxil	[55]
		degenerare, fragmentare și pierderea strițiilor încrușișate ale fibrelor musculare cardiace	[55]
		tahicardie	[55]
		afecțiuni pulmonare	[56]
		acidoză metabolică	[57]
triazoli	itraconazol	afectarea gravă a sistolei	[58]
		risc de atac miocardic frame ridicat la pacienți tineri	[58]
	penconazol	inducerea stresului oxidativ	[59]
triazine	atrazina	degenerare, fragmentare, pierderea strițiilor fibrelor musculare cardiace și scăderea activității complexe a țesutului cardiac	[60]
		scăderea semnificativă a nivelurilor glutatoniului și a hormonului de stimulare tiroidiană din sânge	[60]

Metodele folosite în agricultura actuală includ utilizarea pesticidelor, care sunt cunoscute pentru capacitățile lor de a provoca efecte negative asupra sănătății oamenilor și a animalelor, respectiv asupra mediului înconjurător [26, 61]. Este necesară o abordare strategică pentru reducerea consumului acestor substanțe chimice și implementarea unor practici sustenabile/ standarde internaționale ecologice și care prezintă mai puține riscuri pentru sănătatea populației [26, 61].

3.2. Metalele grele

În conformitate cu FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations), termenul „metale grele” se referă la metalele cu o masă atomică ridicată ($> 4,5 \text{ g/cm}^3$), ca de exemplu plumb, cadmiu, cupru, mercur, staniu și zinc ș.a.m.d., care pot provoca toxicitate și reprezintă un grup de substanțe dintre cele mai poluante [9, 62].

Metalele grele pot fi împărțite în două categorii: metale esențiale, care sunt necesare microorganismelor vii pentru o bună dezvoltare (mangan, fier, nichel, zinc) și metale grele neesențiale (cadmiu, plumb, mercur și arsen) [62].

Aceste elemente apar în mod natural în soluri și reprezintă micronutrienți pentru plante, animale și oameni, dar la concentrații mari pot provoca fitotoxicitate [9]. Cantitățile abundente de metale grele prezente în sol cauzează reducerea calității și cantității de alimente care împiedică creșterea plantelor, absorbția nutrienților, procesele metabolice și fiziologice [62]. Depășirea concentrațiilor admise pot dăuna sănătății umane datorită acumulării rapide în țesuturi [9], fapt ce implică deficiențe în dezvoltare, afectarea organelor, a sistemului nervos, apariția tumorilor, iar în cazuri extreme poate surveni decesul [62].

Principalele surse antropice ale metalelor grele sunt zonele industriale și miniere, benzina și vopselele cu plumb, deșeurile cu reziduri de metale, îngrășămintele chimice, nămolul de epurare, pesticidele, irigarea apelor uzate, reziduurile de ardere a cărbunelui, scurgerile petrochimice etc. [9].

3.2.1. Riscurile utilizării metalelor grele

Metalele grele pot fi asimilate în corpul uman prin hrană, apă, aer sau absorbite prin piele datorită conținutului de elemente și substanțe chimice toxice pentru organism din zonele poluate (agricole, industriale, farmaceutice etc.) [63]. De asemenea, întregul ecosistem este afectat, iar ciclul metalelor grele în mediul înconjurător este prezentat în figura 3.

Solul este „motorul biogeochimic de susținere al planetei”, cu alte cuvinte este componenta esențială pentru plante și organismele vii. Solul este o componentă foarte esențială pentru toate organismele vii. Este considerat factorul de bază în viață, ce servește ca mediu nutritiv pentru creșterea plantelor și este esențial pentru menținerea formei de viață. În același timp, calitatea apei și a aerului trebuie să reprezinte o preocupare pentru că sănătatea ecosistemului depinde de fiecare componentă [62].

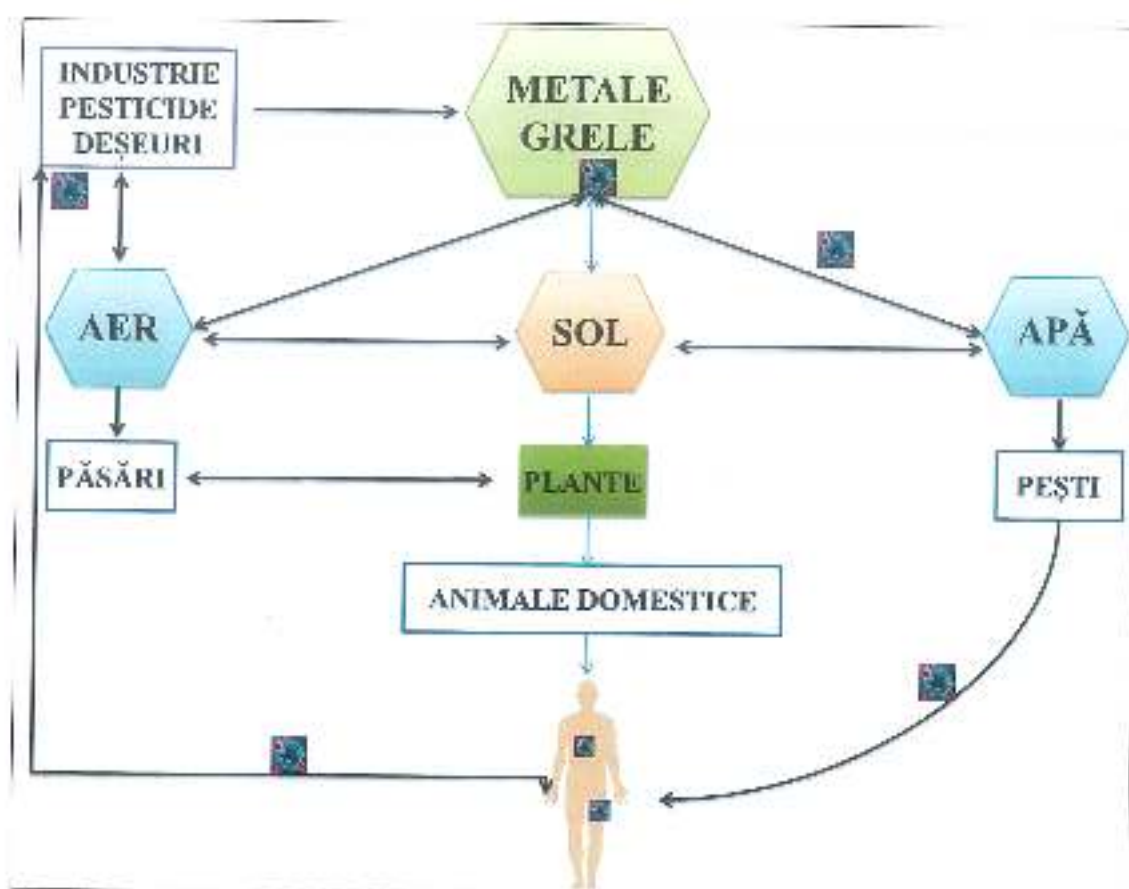


Figura 3. Ciclul metalelor grele în ecosistem [63]

Se estimează că populația lumii va fi de peste nouă miliarde de oameni în 2050, iar producția de alimente va crește cu 70 %. Aproximativ 95% din producția de alimente provine din soluri, iar acest lucru implică utilizarea unor terenuri sănătoase și o atenție deosebită pentru conservarea acestora. Poluarea solului reduce securitatea alimentară atât prin reducerea randamentului recoltelor datorită nivelurilor toxice de contaminanți, cât și prin faptul că nu vor fi culturi sigure pentru consum [1, 9].

În cazul contaminării plantelor cu concentrații scăzute de metale, iar acestea nu sunt asimilate și depozitate în frunze, lăstari, fructe sau tuberculi este o probabilitate mică pentru ca acestea să fie un pericol pentru animale și oameni [9]. Astfel, Chaney a împărțit metalele care intră în lanțul alimentar în funcție de pericolul pe care-l prezintă pentru sănătatea umană:

- grupul I: *argint, crom, staniu, titan, ytriu și zirconiu;*

Accese elemente prezintă un risc scăzut de contaminare a lanțului alimentar datorită solubilității scăzute în sol și a asimilării scăzute în plante [9]. Concentrațiile crescute

ale acestor metale în alimente indică o contaminare deosebit de gravă a ariei respective [9].

➤ grupul 2: *mercur și plumb*;

Mercurul și plumbul pot fi ușor absorbiți prin rădăcinile plantelor, iar contaminarea solului cu aceste elemente reprezintă un risc pentru sănătatea umană [9].

➤ grupul 3: *bor, cupru, mangan, molibden, nichel, zinc*;

Aceste elemente sunt ușor asimilate de plante și prezintă un risc ridicat în cazul în care intră lanțul alimentar [9].

➤ grupul 4: *arsen, cadmiu, cobalt, molibden, seleniu și taliu*.

Contaminarea solurilor și a apelor cu metale din acest grup, chiar și la concentrații foarte scăzute, implică cel mai mare risc pentru întreg ecosistemul. Cel mai periculos element în cazul contaminării este arsenul, care determină fitotoxicitate și afectarea organismului la animale și la om [9].

Contaminarea solului cu metale grele, respectiv absorbția în plante poate determina scăderea ratei de germinare, dezechilibre în procesele metabolice prin deficiențe în dezvoltare, creșterea concentrației de specii de oxigen reactive, lezarea rădăcinilor, iar în final survine moartea plantelor [9]. În cazul plantelor contaminate cu plumb se accelerează producția de specii de oxigen reactive, cu urmări asupra membranei lipidice, a clorofilei, ducând la deficiențe în creșterea plantei [9]. De asemenea, concentrațiile mari de cadmiu asimilate în țesuturi vor determina reducerea rădăcinii, tulpinii, frunzelor, scăderea fotosintezei și deficiențe în absorbția nutrienților [9].

Absorbția metalelor este un proces complex, care implică transferul metalelor din sol în interiorul celulelor rădăcinilor [64]. Disponibilitatea metalelor și motilitatea lor în rizosferă este mediată în mare măsură de seva sau rășina care se prelinge la suprafața organelor plantei (exsudat) și microorganismele rădăcinii [64]. Plantele pot face ionii metalici mai disponibili pentru absorbție prin acidificarea rizosferei și pomparea protonilor prin intermediul pompelor de protoni din membrana plasmatică sau prin exsudarea compușilor care acționează drept chelați (cu masă moleculară mică) [64].

În cazul intoxicației cu metale grele, plantele previn absorbția acestor elemente și le elimină sub formă de chelatori prin exsudatele rădăcinilor [64]. Peretele celular al rădăcinii permite formarea compușilor chelați, influențând biodisponibilitatea ionilor metalici pentru

absorbție și difuzie în organitele celulelor vegetale [64]. De asemenea, chelarea elementelor metalice în citosol reprezintă cel mai bun mecanism de apărare al plantelor [64].

Plantele au dezvoltat numeroase mecanisme de autopărare în cazul expunerii la concentrații mari de metale grele, iar majoritatea se bazează pe chelarea și compartimentarea subcelulară. Principalii chelatori metalici din plante sunt peptidele bogate în cisteină (fitochelatinele și metalotioneinele) [64].

Un alt mecanism împotriva absorbției elementelor metalice îl reprezintă secreția acizilor și derivaților de fosfați [64]. Acizii carboxilici, respectiv amino acizii sunt excretați din rădăcinile plantelor și joacă un rol esențial în procesul extern de prevenire a asimilării ionilor metalici prin formarea unor complexe metalice stabile [64]. Compușii noi formați au o biodisponibilitate scăzută, fapt ce implică inhibarea acumulării acestora prin rădăcini. De asemenea, secreția acizilor și formarea compușilor chelați se poate realiza și în citosol [64].

Ionii metalici generează diverse semnale pe măsură ce pătrund în plante și interacționează cu căile metabolice, iar reactivitatea chimică joacă un extrem de important în cazul metalelor esențiale și neesențiale [64]. Ionul metalic este supus procesului de transducție datorită recunoașterii lente a receptorilor, iar factorii cheie responsabili de asimilarea / absorbția acestor elemente sunt proteinele cu membrană plasmatică (reductazele), transportorii și numeroși senzori rezultați din modificările fizice ale celulelor, în urma contaminării [64].

Strategia de toleranță a plantelor la stresul abiotic necesită sincronizarea căilor fiziologice, biochimice, variația expresiei genetice globale, modificarea proteinelor, respectiv sincronizarea metabolitului primar și secundar [64].

Retenția metalelor grele de către plante poate fi folosită în tehnicile de fitoremediere pentru curățarea solurilor poluate [64]. Există plante care pot asimila cantități importante de ioni metalici, care pot fi letale pentru organisme chiar și la doze mici [64]. În plus, o înțelegere a mecanismelor de interacțiune, absorbție, transport și depozitare a metalelor și împreună cu ingineria genetică se pot face modificări transgenice ale anumitor plante cu scopul de a curăța mediile contaminate [64].

Contaminarea apelor de suprafață și subterane cu metale grele poate provoca efecte devastatoare asupra echilibrului ecologic al mediului acvatic, iar diversitatea organismelor acvatice depinde de amploarea contaminării [65].

Metalele grele sunt foarte stabile, toxice, și nu pot fi supuse degradării bacteriene, iar pentru organismele acvatice pot provoca stres oxidativ în cantități foarte mici. Sedimentele cu un conținut de astfel de poluanți pot fi preluate de plantele și organismele acvatice având efecte devastatoare asupra acestora [65].

Acumularea ionilor metalici în organismele acvatice nu are efecte doar asupra acestora, ci vor continua în întreg lanțul alimentar. Alimentul de interes din mediul acvatic este peștele, iar contaminarea acestuia cu diverși poluanți reprezintă o problemă de sănătate publică. Consumul de pește cu un conținut ridicat de metale poate provoca probleme grave de sănătate și cu efecte iremediabile [65].

Substanțele chimice toxice pot pătrunde în organismele acvatice prin alimente, particule nealimentare (plastic), branhii, consumul de apă și prin piele. După ce sunt absorbiți, compușii toxici sunt transportați cu ajutorul sângelui în oase, ficat, unde au loc procese de metabolizare și depozitare, în rinichi sau în țesutul adipos [65].

Contaminarea solurilor și a apelor cu metale grele duce la asimilarea acestora de către plante și animale, respectiv bioamplificarea prin intermediul lanțului alimentar cauzează atât probleme de sănătate umană, cât și de mediu [65].

3.2.2. Efectele metalelor grele asupra sănătății umane

Unele surse antropice contribuie foarte mult la poluarea mediului înconjurător cu metale grele, de exemplu utilizarea combustibilului cu plumb sau pesticide cu un conținut de astfel de elemente chimice, fapt ce implică efecte grave asupra sănătății umane [63]. Asimilarea metalelor grele în plante și bioamplificarea cantităților acestor elemente prin intermediul lanțului alimentar poate avea un impact negativ asupra sănătății, fiind responsabile de tot mai multe boli [65].

O clasificare a patologiilor asociate intoxicației cu metale grele poate fi:

- cadmiul poate fi responsabil de efecte asupra sistemului cardiovascular, respirator, reproducător și imun, distrugerea oaselor, afectarea severă a ficatului și a creierului [63, 65];
- plumbul determină dezechilibre în sistemul circulator și reproducător; patologii asociate oaselor, ficatului, creierului, rinichilor și splinei [63];
- cuprul poate afecta ficatul, creierul, rinichii, cornea, sistemul gastrointestinal și reproducător [63];
- mercurul determină dezechilibre severe ale sistemelor: reproducător, cardiovascular, endocrin, imun și cu efecte asupra creierului, ficatului și rinichilor [63];

Compușii anorganici care prezintă mercur în structură chimică sunt absorbiți rapid, determinând malformații congenitale și dezechilibre gastrointestinale. În schimb, compușii organici, ca metilmercurul și dimetilmercurul determină eritem, descumări ale pielii, gingivite, stomatite, boli neurologice și malformații congenitale [65].

- cromul afectează principalele organe interne (ficat, rinichi, pancreas), pielea, creierul și produce dezechilibre gastrointestinale [63];
- arsenul poate ataca pielea, ficatul, creierul, rinichii, sistemul endocrin, cardiovascular și imun [63];

Arsenul determină coagularea proteinelor formând complexe cu coenzimele și inhibând producția de ATP (adenozin trifosfat), necesar în respirație. Este un element cu efecte asupra dezvoltării tumorilor, iar concentrațiile mari de arsen din sânge pot provoca moartea pacientului [65].

- excesul de zinc poate afecta sistemul endocrin și reproducător, având ca simptome voma, icter, anemie, dureri ale rinichilor [65].

4. Metode de remediere ecologică a solurilor și a apelor contaminate

Contaminarea mediului cu pesticide și metale grele reprezintă un pericol pentru întregul ecosistem, iar pentru a controla și a menține la un nivel cât mai scăzut acest fenomen este necesară aplicarea unor metode ecologice de remediere [6].

Tehnicile de remediere cu ajutorul microorganismelor și ale plantelor (fitoremediere) sunt utilizate cu succes în decontaminarea apelor și a solurilor, reprezentând o alternativă a metodelor convenționale (fizice sau chimice) [6].

Remedierea cu ajutorul microorganismelor implică transformarea substanțelor chimice toxice în compuși mai puțin dăunători, respectiv diminuarea cantităților de pesticide și metale grele din mediile (apă / sol) contaminate. Un randament ridicat al acestei tehnici implică păstrarea condițiilor optime de dezvoltare a culturilor microbiene (temperatură, umiditate, pH, nivelul de oxigen etc.), dar cu toate acestea este o metodă ușor de aplicat și cu costuri reduse [6].

Microorganismele ce pot fi folosite pentru decontaminarea pesticidelor ca endosulfan diazizon, DDT, aldrin, clor pirifos, lindane, p-nitrofenol, carbofuran etc. pot fi: *Alcaligenes faecalis*, *Chlorella vulgaris*, *Ochrobactrum* sp., *Phlebia* sp., *Bacillus* sp., *Mycobacterium* sp., *Pseudomonas* sp., *Pandora* sp., *Klebsiella* sp., *Streptomyces consortium*, *Arthrobacter protophormiae*, *Burkholderia cepacia* sau *Mirococcus* sp. . [6]

Cele mai folosite microorganisme sunt culturile fungice deoarece au capacitatea de a distribui și utiliza ca sursă de hrană în întreaga rețea micelială compusul organic. Bioremedierea fungică a pesticidelor are loc datorită enzimelor (reductaze, metiltransferaze ș.a.m.d.), care metabolizează compusul toxic într-un metabolit non-toxic [6]. De asemenea, unele alge (*Spirulina platensis* sau *Chlamydomonas mexicana*) au și ele capacitatea de a metaboliza pesticidele în compuși inerti [6, 8].

O altă tehnică utilizată în decontaminarea siturilor este **fitoremedierea**, care are ca principiu cultivarea plantelor, pe aria contaminată, ce au capacitatea de a asimila, metaboliza și/ sau degrada pesticidele și metalele grele în compuși prietenoși cu mediul (compuși chelați). Fitoremedierea implică următoarele procese: fitoextracția, fitostabilizarea, fitotransformarea, fitovolatilizarea, fitodegradarea, fitofiltrarea și fitotransformarea [4, 6]

Fitoextracția reprezintă acumularea compușilor toxici, în special a metalelor grele, în rădăcinile și tulpinile plantelor, care vor fi recoltate și incinerate. Plantele care pot fi folosite în fitoextracție trebuie să crească rapid, să aibă o biomasă cât mai mare, un sistem radicular

extins și capacitatea de a tolera cantități mari de metale [66]. Cu toate acestea, există posibilitatea contaminării lanțului alimentar prin utilizarea excesivă a acestor plante și se impune a nu fi folosite ca sursă de hrană pentru animale în cazul în care au fost cultivate pentru a extrage compușii toxici din sol sau apă [67].

Fitostabilizarea reprezintă imobilizarea sau absorbția și acumularea unui compus toxic prin rădăcinile plantelor pentru a preveni penetrarea acestora în apele subterane, respectiv a lanțului alimentar [4]. Acest proces influențează mobilitatea metalelor toxice în soluri prin:

- modificarea pH-ului, materiilor organice sau a nivelului de oxigen din sol;
- proteinele sau enzimele eliminate de plante prin rădăcini duc la precipitarea și imobilizarea metalelor în sol sau pe suprafața rădăcinii;
- metalele sunt preluate de plante și imobilizate la nivelul rădăcinilor;
- cultivarea plantelor pe solurile contaminate diminuează eroziunea solului și pătrunderea mai rapidă a compușilor toxici în apă [4].

Fitostabilizarea poate prezenta numeroase dezavantaje, precum: situl contaminat trebuie monitorizat permanent datorită faptului că rămân pe suprafața solului compușii toxici. În cazul unor concentrații mari de compuși este dificilă dezvoltarea plantelor, iar această metodă nu va da rezultate [4].

Fitovolatilizarea reprezintă capacitatea plantelor de a prelua metalele grele, în special mercur, din zona contaminată și de a le transforma în compuși volatili ce vor fi eliminați prin frunze [6]. Totuși, eliminarea compușilor toxici ca substanțe volatile poate duce la contaminarea întregului ecosistem cu ajutorul vântului, precipitațiilor etc. [6]

Descompunerea cu ajutorul microorganismelor a contaminațiilor din rizosferă se numește fitodegradare. Plantele eliberează în sol prin procesul de excreție substanțe ce le folosesc ca sursă de nutrienți și enzime, care stimulează microbiota din jurul rădăcinii, ce este responsabilă de degradarea compușilor toxici [4].

Un alt proces în fitoremediere este fitofiltrarea ce implică separarea compușilor toxici din apele contaminate cu ajutorul plantelor acvatice. Fitodegradarea reprezintă biotransformarea compușilor toxici cu ajutorul plantelor și este un proces ce rezultă din cele prezentate [4].

Decontaminarea siturilor prin fitoremediere este o metodă ecologică, cu costuri relativ reduse, dar este mare consumatoare de timp, iar acesta este unul din motivele de care trebuie ținut cont. În timpul dezvoltării plantelor nu împiedică nimic contaminanții să pătrundă în apele de suprafață sau subterane, ceea ce poate duce la contaminarea întregului ecosistem. De asemenea, unele plantele acvatice care asimilează metale grele sau pesticide pot fi folosite de pești ca sursă de hrană, ceea ce implică contaminarea lanțului alimentar. De asemenea, hiperacumularea compușilor toxici în plante terestre și nemonitorizarea permanentă a zonei poate determina efecte negative asupra animalelor, implicit a populației.

5. Evaluarea bioacumulării compușilor toxici

În cadrul acestui studiu a fost evaluată bioacumularea compușilor toxici (metale grele) la nivelul plantelor (rădăcină, tulpină, frunze și fruct), cât și la nivelul organelor din pește.

5.1. Evaluarea bioacumulării compușilor toxici din plante

Materiale și metode:

Probele au fost prelevate din diferite zone ale țării în recipiente sterile, închise etanș și depozitate la -20°C . Au fost prelevate plante leguminoase întregi pentru a se putea face o evaluare mai precisă a acumulării compușilor toxici. În tabelul următor sunt prezentate probele de plante din cadrul acestui studiu:

Nr. crt. (cod probă)	Denumire plantă
1.	rădăcină roșie 1
2.	tulpină roșie 1
3.	frunze roșie 1
4.	fruct (roșie) 1
5.	rădăcină roșie 2
6.	tulpină roșie 2
7.	frunze roșie 2
8.	fruct (roșie) 2
9.	rădăcină roșie 3
10.	tulpină roșie 3
11.	frunze roșie 3
12.	fruct (roșie) 3
13.	rădăcină ardei gogoșar
14.	tulpină ardei gogoșar
15.	frunze ardei gogoșar
16.	ardei gogoșar
17.	rădăcină varză
18.	tulpină varză
19.	frunze varză
20.	rădăcină ardei Kapia
21.	tulpină ardei Kapia
22.	frunze ardei Kapia
23.	ardei Kapia
24.	rădăcină ardei iute
25.	tulpină ardei iute
26.	frunze ardei iute
27.	ardei iute

Metoda de lucru implică uscarea tuturor probelor la 90°C , urmând a fi mojarate și supuse digestiei cu acid azotic. Procesul de digestie a constatat în tratarea a aproximativ 0,5 g material uscat cu 5 ml acid azotic concentrat, urmat de mineralizare/ digestia la cuptorul en

microunde. Fiecare probă mineralizată a fost transvazată într-un balon celal de 25 ml, spălată de două ori cu apă ultrapură și acuz lu serum.

Probelor astfel tratate / preparate li s-au determinat concentrațiile de metale prin utilizarea unui echipament de spectrometrie de masă cu plasmă cuplată inductiv (ICP-MS) Agilent 8800 (Agilent Technologies, Japonia).

Înaintea efectuării măsurătorilor la ICP-MS, probele au fost uscate, mojarate și cântărite astfel încât cantitatea de probă supusa procesului de digestie în HNO_3 să maxim 500 μg . Probele au fost digerate într-un sistem de microunde (Milestone Ethos, FKV, Bergamo, Italia), la temperatura de 200 °C, timp de 35 minute, putere maximă de 1800 W. După răcire, lichidole de digestie au fost diluate cu apă ultrapură până la 25 ml. Măsurăturile au fost efectuate în funcție de abundențele relative ale fiecărui izotop corespunzător metalelor urmărite (Ag, Al, As, B, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sr, Ti, U, V, Zn). Iar cuantificarea rezultatelor s-a făcut prin metoda calibrării externe, folosind o soluție standard multi-element 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$, din care s-au pregătit punctele curbei de calibrare.

Curbele de calibrare pentru cei doi izotopi au fost liniare în intervalul 1-200 $\mu\text{g}/\text{l}$, coeficienții de corelație R și limitele de detecție (LD) fiind prezentate în Figura 4.

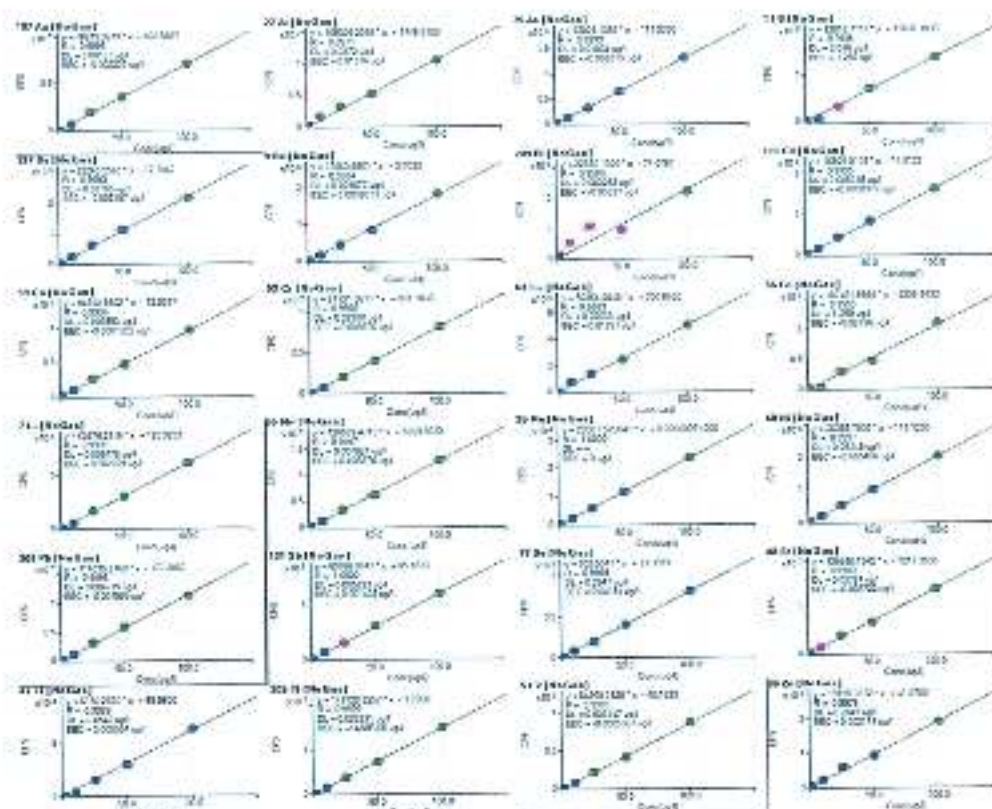


Figura 4. Curbe de calibrare ale izotopilor specifici

Rezultate:

Tabel 3. Concentrațiile conținutului de metale din legume

Cod	Concentrație element (μg / kg)											
	Li	Be	B	Al	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
1	12.74	0.08	30.07	1533.31	26.20	5.13	5.24	172.96	3059.72	1.62	6.51	24.67
2	11.99	0.00	32.66	63.77	5.50	0.24	0.68	30.09	158.78	0.15	1.07	24.72
3	37.37	0.01	102.04	237.46	12.48	0.79	1.33	57.40	477.74	0.26	1.78	12.87
4	1.55	0.00	25.26	8.98	6.25	0.14	0.60	11.00	75.09	0.10	1.02	8.83
5	24.21	0.41	33.11	7469.23	42.78	22.82	26.19	437.59	-	7.69	30.65	52.06
6	6.22	0.00	24.64	50.68	7.58	0.19	0.60	23.59	126.60	0.19	0.59	18.53
7	34.64	0.01	113.04	220.92	15.89	0.82	1.22	70.11	540.79	0.30	1.66	28.69
8	5.89	0.00	23.25	5.03	7.68	0.18	0.44	13.51	51.07	0.05	0.59	12.88
9	4.43	0.08	33.73	1710.36	25.70	5.29	4.95	97.93	3007.21	1.66	5.81	6.08
10	1.53	0.02	27.25	270.17	11.55	0.90	1.82	36.02	549.65	0.32	1.80	19.31
11	5.42	0.02	62.06	364.31	17.59	1.22	1.59	37.64	703.69	0.34	2.09	24.67
12	2.77	0.01	81.12	261.64	35.47	1.60	2.24	51.67	532.47	0.62	24.47	38.35
13	4.59	0.02	17.08	440.15	13.33	1.47	1.64	31.96	839.32	0.49	2.13	6.38
14	4.92	0.01	26.87	269.26	9.88	0.90	1.40	23.53	512.54	0.30	1.65	5.00
15	32.90	0.08	43.32	1511.98	30.25	4.42	4.50	105.28	2761.06	1.41	5.22	6.73
16	1.06	0.00	20.59	111.69	9.76	0.47	1.04	23.37	244.21	0.18	1.38	7.25
17	10.97	0.24	31.06	4836.88	56.69	16.02	16.76	216.33	-	4.01	16.82	41.62
18	2.38	0.01	68.89	262.25	15.02	0.98	1.59	39.26	392.78	0.39	1.65	8.08
19	13.33	0.01	127.39	337.61	25.07	1.07	1.68	125.90	720.29	0.46	3.14	7.49
20	46.30	0.83	67.88	-	230.27	57.33	51.55	853.36	-	13.60	48.86	66.66
21	3.93	0.03	26.95	617.42	17.69	1.78	8.85	35.90	849.44	0.58	4.59	7.49
22	65.15	0.73	131.67	-	267.18	54.13	47.35	826.62	-	12.37	44.12	44.76
23	2.81	0.03	47.36	883.33	48.44	3.64	3.20	74.78	1402.96	0.74	3.09	23.29
24	11.56	0.14	19.18	3349.25	51.36	10.76	9.40	167.12	5081.55	2.45	9.42	14.23
25	6.95	0.04	29.34	887.44	24.00	2.91	3.39	58.58	1324.40	0.74	3.18	6.15
26	31.94	0.16	41.30	3723.44	61.95	11.55	10.55	210.09	-	2.82	10.01	11.72
27	1.35	0.01	18.63	229.46	16.11	0.73	0.89	27.03	364.16	0.24	1.14	6.36

Cod	Concentrație element (mg / kg)											
	Zn	As	Se	Sr	Mo	Ag	Cd	Sb	Ba	Hg	Pb	Pi
1	69.95	1.04	0.53	82.40	1.60	1.75	0.36	0.02	23.77	0.03	4.46	0.25
2	33.05	0.14	0.51	103.25	1.15	0.32	0.58	0.01	8.04	0.00	1.00	0.22
3	16.65	0.21	0.54	373.99	3.88	0.43	0.56	0.08	18.86	0.00	0.80	0.27
4	16.97	0.07	0.35	7.64	0.86	0.11	0.21	0.01	1.03	-	3.83	0.06
5	82.11	6.13	0.81	121.71	1.79	0.15	0.55	0.01	46.83	0.11	401.27	1.03
6	31.13	0.13	0.28	75.88	0.61	0.45	1.23	0.01	10.73	0.00	11.94	0.09
7	25.19	0.26	0.44	140.32	2.25	0.19	0.35	0.05	26.50	0.01	1.45	0.10
8	15.16	0.09	0.46	4.91	0.73	0.38	0.05	0.00	0.95	-	0.18	0.03
9	18.10	0.94	0.37	36.38	1.91	0.21	0.06	0.01	13.68	0.02	1.62	0.21
10	31.72	0.25	0.23	150.50	0.80	0.29	0.18	0.01	16.20	0.00	1.20	0.11
11	24.14	0.28	0.66	201.98	2.18	0.15	0.27	0.03	31.61	0.00	1.27	0.11
12	84.64	0.49	1.68	53.81	4.74	0.57	0.45	0.04	15.98	0.00	1.82	0.21
13	9.46	0.36	0.25	52.60	3.20	0.39	0.12	0.01	6.77	0.00	1.55	0.08
14	9.85	0.27	0.32	109.90	5.14	0.22	0.13	0.02	13.83	0.00	34.60	0.15
15	22.72	0.92	0.34	85.26	9.91	0.15	0.21	0.01	19.84	0.04	2.11	1.22
16	20.04	0.12	0.31	6.23	2.45	0.09	0.11	0.01	2.05	0.00	31.14	0.05
17	97.73	3.33	0.53	179.42	1.69	0.05	0.36	0.02	50.03	0.07	8.25	0.67
18	42.67	0.36	0.92	157.65	16.38	50.65	0.18	0.01	41.96	0.00	0.97	0.14
19	63.99	0.27	3.23	530.62	35.64	0.05	0.44	0.02	115.56	0.00	61.53	0.09
20	107.76	10.28	1.76	283.77	3.95	0.19	0.42	0.09	121.10	0.22	30.17	1.79
21	16.60	0.39	0.16	148.26	2.07	0.07	0.10	0.01	25.30	0.01	6.97	0.07
22	140.63	8.54	1.40	401.25	10.98	0.11	0.43	0.04	153.46	0.20	32.86	1.44
23	46.30	0.63	0.23	40.88	4.04	0.13	0.20	0.03	13.27	0.01	5.05	0.14
24	30.48	1.75	0.33	88.31	1.56	0.05	0.19	0.02	23.06	0.04	5.87	0.31
25	22.23	0.47	0.14	167.81	1.76	0.03	0.21	0.01	16.21	0.01	1.61	0.09
26	62.06	1.89	0.31	175.74	2.94	0.05	0.28	0.04	39.03	0.04	17.06	0.37
27	26.04	0.13	0.09	11.30	1.00	0.07	0.23	0.01	3.25	0.00	0.66	0.03

Nivelul maxim de reziduri admis (MRL-maximum residue level) reprezintă cel mai înalt nivel de reziduri care poate fi tolerat din punct de vedere legal în hrană atunci când pesticidele sunt aplicate corect (conform Good Agricultural Practice) [68, 69].

În cazul metalelor grele, limitele maxime admise sunt: 0,1 mg Al / kg plantă, 0,05 mg Cd / kg roșie sau ardei, iar pentru varză este 0,2 mg/kg [68-70]. Limita maximă a plumbului este de 0,3 mg/ kg pentru legumele luate în studiu conform directivelor Uniunii Europene [68-70].

Probele 1, 5, 9, 13, 20 și 24, care reprezintă rădăcinile plantelor prezintă cele mai mari cantități de metale, mai ales aluminiu, arsen, , cadmiu, stronțiu, plumb și fier. Cantități mari de metale se găsesc și în tulpina plantelor, urmate de frunze și fruct.

Cantitățile de arsen obținute depășesc limita maximă admisă pentru aproape toate probele, iar dintre acestea se remarcă proba 20 (rădăcină ardei kapia) cu 10,28 mg/ kg As, urmată de proba 22 (frunze ardei kapia) cu 8,54 mg/ kg As, proba 5 cu 6,13 g /kg As și proba 17 cu 3,33 mg / kg As. Valori peste 1 am obținut și în cazul probelor 1, 24 și 26, iar din toate probele doar două s-au încadrat în valorile recomandate: proba 4 și 8, care reprezintă fructul (roșia).

În ceea ce privește plumbul doar o singură probă se află în intervalul admis (proba 8 - 0,18 mg / kg), iar celelalte depășesc limita maximă reziduală acceptată. Proba 5 (roșie-rădăcină) prezintă cea mai mare concentrație de plumb (401,27 mg / kg), ceea ce înseamnă capacitatea foarte mare de absorbție și depozitare a rădăcinilor roșiei fără a transporta elementele toxice la nivelul fructelor. Probele 5, 6, 7 și 8 aparțin aceleiași plante și putem observa o scădere considerabilă de la 401,27 mg /kg la rădăcină la 11,94 mg/ kg la nivelul tulpinii, ajungând sub valoarea admisă la nivelul fructului. Concentrații mari de plumb se găsesc la nivelul rădăcinilor și frunzelor în cazul ardeilor, respectiv la nivelul frunzelor verzei.

În cazul cadmiului, cele mai mari concentrații le-au prezentat următoarele probe: 6 (tulpină) - 1,23 mg/kg, urmată de probele 2, 3 și 5. Din păcate, toate probele au depășit limita maximă de reziduuri admisă.

Proba 18 prezintă o concentrație foarte mare de argint comparativ cu celelalte probe și cu limita admisă (50.65 mg /kg).

Aluminiul este prezent la nivelul rădăcinilor în cazul tuturor probelor în cantități extrem de mari (proba 5- 7469,23 mg/ kg; proba 17- 4836,88 mg/ kg etc.), iar la nivelul fructelor ajungând cantități considerabil mai mici. Astfel, toate plantele studiate au capacitatea de a stoca la nivelul rădăcinilor acest element, dar cu toate acestea în cazul unor

soluri contaminate, planta nu reușește să depoziteze toată cantitatea în rădăcină și ajunge în fruct în cantități ce pot determina efecte negative asupra sănătății umane.

5.2. Evaluarea bioacumulării compușilor toxici din alimente

Evaluarea acumulării compușilor toxici (metale grele) din alimente s-a realizat pe diferite tipuri de pești (păstrăv, crap, macrou). Probele de au fost achiziționate din diferite supermarket-uri și au conținut atât pește congelat, cât și proaspăt (viv).

În cadrul acestui experiment s-a realizat disecția fiecărui pește și separarea organelor în recipiente sterile. Instrumentarul folosit a fost sterilizat în prealabil după fiecare organ prelevat pentru a evita o contaminare a probelor. Numerotarea probelor este prezentată în tabelul 4:

Tabel 4. Caracteristici probe

Nr. crt. (cod probă)	Denumire probă	Tip pește	Locul de proveniență	Data capturării
1	piele	păstrăv proaspăt	România	07.11.2019
2	branhii			
3	gonade			
4	ficat			
5	mușchi			
6	piele	crap proaspăt	Bulgaria	07.11.2019
7	branhii			
8	gonade (icre)			
9	ficat			
10	mușchi			
11	solzi	macrou congelat	Olanda, zona de pescuit FAO 27, Oceanul Atlantic	
12	piele			
13	branhii			
14	ficat			
15	mușchi			
16	piele	macrou congelat	Norvegia, zona de pescuit FAO 27, Oceanul Atlantic N/E	27.01.2019
17	branhii			
18	gonade			
19	ficat			
20	mușchi			
21	piele	macrou congelat	Olanda, zona de pescuit FAO 27 (8*791 Jan Marja)	20.04.2019
22	branhii			
23	gonade (icre)			
24	ficat			
25	mușchi			

Metoda de lucru implică uscarea tuturor probelor la 90 °C, urmând a fi mojarate și supuse digestiei cu acid azotic. Procesul de digestie a constat în tratarea a aproximativ 0,3 g material uscat cu 5 ml acid azotic concentrat, urmate de mineralizare/ digestia la cuptorul cu microunde. Fiecare probă mineralizată a fost transvazată într-un balon cotat de 25 mL, spălată de două ori cu apă ultrapură și adus la semn.

Probelor astfel tratate li s-au determinat concentrațiile de metale prin utilizarea unui echipament de spectrometrie de masă cu plasmă cuplată inductiv (ICP-MS) Agilent 8800 (Agilent Technologies, Japonia).

Înainte de efectuării măsurătorilor la ICP-MS, probele au fost uscate, mojarate și cântărite astfel încât cantitatea de probă supusă procesului de digestie în HNO₃ să maxim 500 mg. Probele au fost digerate într-un sistem de microunde (Milestone Ethos , FKV, Bergamo, Italia), la temperatura de 200 °C, timp de 35 minute, putere maximă de 1800 W. După răcire, lichidele de digestie au fost diluate cu apă ultrapură până la 25 ml. Măsurătorile au fost efectuate în funcție de abundențele relative ale fiecărui izotop corespunzător metalelor urmărite (Ag, Al, As, B, Ba, Be Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sr, Ti, Tl, V, Zn), iar cuantificarea rezultatelor s-a făcut prin metoda calibrării externe, folosind o soluție standard multi-element 100 µg/ml, din care s-au pregătit punctele curbei de calibrare.

Curbele de calibrare pentru cei doi izotopi au fost liniare în intervalul 1-200 µg/l, coeficienții de corelație R și limitele de detecție (LD) fiind prezentate în Figura 4

Rezultate:

Tabel 5. Concentrațiile metalelor din pește

Cod	Concentrație element (mg / kg)											
	Li	Be	B	Al	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
1	0.08	0.00	1.66	8.75	26.22	0.10	1.31	4.45	53.81	0.06	0.41	1.97
2	0.06	0.00	0.47	2.72	42.96	0.10	2.86	6.71	170.21	0.07	1.15	1.73
3	0.07	0.00	1.55	10.10	18.99	0.18	0.89	1.81	384.44	0.07	0.20	5.85
4	0.04	0.00	1.19	5.11	22.05	0.12	0.53	4.64	939.35	0.07	0.07	42.07
5	0.02	0.00	0.36	2.82	17.45	0.05	0.96	0.68	26.22	0.03	0.23	1.68
6	0.01	0.00	0.97	2.74	3.97	0.09	1.07	0.29	17.85	0.02	0.05	0.40
7	0.02	0.00	0.00	3.08	45.23	0.31	0.66	20.68	309.08	0.07	0.33	3.26
8	0.01	0.00	0.00	2.44	19.11	0.15	1.86	3.23	150.62	0.23	0.33	2.74
9	0.01	0.00	0.14	3.07	18.84	1.08	1.27	13.56	580.32	0.18	0.47	11.28
10	0.02	0.00	0.26	3.25	18.32	0.27	0.92	2.32	35.87	0.02	0.19	1.22
11	0.04	0.00	0.00	7.72	40.32	0.83	1.97	13.16	30.87	0.10	1.03	0.93
12	0.58	0.00	7.95	5.94	9.98	0.20	5.07	0.69	66.91	0.07	2.28	1.59
13	0.83	0.00	7.35	16.48	55.79	0.24	1.29	11.26	266.54	0.09	0.84	3.35
14	0.78	0.00	4.03	4.76	13.50	0.25	1.43	1.46	320.38	0.08	0.27	8.48
15	0.10	0.00	2.27	3.45	11.51	0.15	1.15	0.46	33.96	0.02	0.25	2.54
16	0.08	0.00	2.84	2.10	10.71	0.17	0.93	0.33	50.18	0.04	0.16	2.33
17	0.74	0.00	6.71	3.21	58.33	1.51	1.96	6.77	297.81	0.17	1.25	3.09
18	0.18	0.00	2.27	2.44	19.19	0.39	0.38	0.97	162.30	0.24	0.17	5.34
19	0.17	0.00	2.88	6.51	12.08	0.83	1.51	1.76	535.62	0.20	0.51	16.57
20	0.10	0.00	1.92	3.41	11.42	0.18	1.20	0.42	46.07	0.04	0.35	2.62
21	0.12	0.00	3.36	5.87	9.33	0.34	1.23	0.61	57.11	0.05	0.37	1.22
22	0.81	0.00	10.71	25.38	57.56	1.89	0.73	5.95	307.55	0.12	0.68	2.55
23	0.12	0.00	1.46	2.47	17.34	0.23	0.54	2.08	80.66	0.11	0.07	3.46
24	0.26	0.00	3.18	41.66	21.98	1.81	1.38	5.00	1058.95	0.25	0.58	13.67
25	0.11	0.00	1.16	4.74	12.58	0.21	1.19	0.56	65.82	0.06	0.35	2.91

Cod	Concentrație element (mg / kg)											
	Zn	As	Se	Sr	Mo	Ag	Cd	Sb	Ba	Tl	Pb	Bi
1	59.95	0.54	0.60	13.44	0.07	0.57	0.03	0.00	1.19	0.00	0.66	0.04
2	298.17	0.42	0.89	19.92	0.08	0.03	0.02	0.00	1.60	0.00	0.26	0.01
3	431.29	0.94	1.21	4.07	0.22	2.62	0.06	0.01	1.34	0.00	0.60	0.17
4	149.08	0.66	2.01	0.64	0.74	1.67	0.02	0.00	39.80	0.01	0.15	0.03
5	16.10	1.04	0.70	0.58	0.04	0.20	0.02	0.00	2.23	0.00	0.14	0.01
6	11.98	0.10	0.26	2.36	0.02	0.62	0.01	0.00	1.31	0.00	0.08	0.01
7	587.96	0.06	1.09	280.31	0.15	0.09	0.01	0.00	37.69	0.00	0.08	0.02
8	264.27	0.06	1.61	1.68	0.22	0.24	0.02	0.00	4.62	0.00	1.29	0.02
9	214.31	0.13	3.70	2.52	0.98	0.01	0.10	0.01	16.23	0.00	0.09	0.06
10	24.57	0.12	0.62	30.16	0.06	0.09	0.01	0.00	1.51	0.00	1.69	0.06
11	108.21	0.06	0.42	213.25	0.08	0.01	0.01	0.00	14.22	0.00	0.49	0.02
12	118.89	12.77	2.94	7.30	0.09	0.02	0.01	0.00	0.28	0.00	0.36	0.01
13	66.50	5.03	5.90	205.38	0.13	0.07	0.04	0.00	1.34	0.00	0.65	0.03
14	100.25	12.20	6.72	6.96	0.38	0.21	0.17	0.00	0.43	0.00	0.41	137.81
15	17.29	7.03	2.20	3.69	0.02	0.02	0.01	0.00	0.43	0.00	0.84	0.32
16	47.60	9.82	3.12	6.16	0.03	0.02	0.27	0.00	0.33	0.00	0.26	0.10
17	58.01	3.53	13.27	337.69	0.07	0.02	1.63	0.00	8.71	0.00	0.40	0.03
18	291.49	3.35	10.38	6.41	0.08	0.04	2.41	0.00	0.76	0.00	0.17	0.02
19	177.51	8.91	15.55	9.92	0.28	0.11	6.48	0.00	0.56	0.00	0.14	0.24
20	13.96	5.95	2.53	3.96	0.02	0.03	0.11	0.00	0.56	0.00	15.94	0.02
21	33.28	8.95	3.24	10.95	0.03	0.01	0.24	0.00	0.67	0.00	0.12	0.04
22	45.14	4.11	8.86	357.92	0.05	0.02	2.06	0.01	8.89	0.00	0.49	0.04
23	127.92	4.05	6.75	8.23	0.03	0.12	0.54	0.00	0.65	0.00	0.18	0.01
24	90.34	6.94	20.10	35.54	0.27	0.14	12.01	0.00	0.67	0.00	0.21	0.02
25	13.62	4.14	2.64	7.15	0.03	0.00	0.08	0.00	0.23	0.00	0.18	0.01

Conform Directivei Uniunii Europene, concentrația maximă de arsen din pește este de 0.1 mg / kg, iar în cazul plumbului este de 0.3 mg / kg. Concentrația de cadmiu pentru macrou este de 0.1 mg / kg și de 0.05 mg / kg în cazul păstrăvului și crapului [68-71].

În cazul probelor studiate se observă că arsenul depășește cantitățile maxime admise în majoritatea probelor, dar cele mai contaminate sunt cele de macrou. Acest element este prezent la nivelul tuturor organelor studiate, iar pielea și ficatul sunt cele mai contaminate. Cea mai mare concentrație o prezintă proba 12 cu 12,77 mg / kg As față de limita maximă admisă (0,1 mg / kg).

Concentrațiile cele mai mari de plumb se regăsesc în mușchii tuturor peștilor, cu excepția crapului. Astfel, proba 20 are concentrația de 15,94 mg / kg, depășind cu mult limita de 0,3 mg / kg. Cantitățile mari de plumb se găsesc și în gonade (icre), urmate de branhiile și ficat.

În cazul cadmiului, acesta prezintă cantități ridicate la nivelul ficatului, ce sunt urmate de branhiile și icre. Astfel, proba 24 conține 12,01 mg/ kg plumb, urmată de proba 19 cu 6,48 mg / kg. Toate probele cu macrou depășesc valorile maxime admise de cadmiu.

Probele 3 și 4 prezintă cele mai mari cantități de argint: 2,62 mg/ kg, respectiv 1,67 mg /kg. De asemenea, aluminiul este prezent în cantități mari în proba 24 cu o concentrație de 41,66 mg /kg, în proba 13 cu 16,48 mg/ kg, respectiv în proba 3 cu 10,10 mg/kg.

Din rezultatele obținute se poate observa că acumularea metalelor grele se realizează la nivelul pielii, a mușchilor, branhiilor, ficatului și la gonade. Probele congelate provenite din zona de pescuit FAO 27 au prezentat cele mai mari concentrații de metale, cu mult peste limitele admise. Acest lucru reprezintă un real pericol pentru sănătatea umană, iar nerespectarea recomandărilor Uniunii Europene, a Organizației Mondiale a Sănătății și Codex Alimentarius poate duce la efecte negative asupra întregului lanț alimentar. Este necesară o monitorizare permanentă a zonelor de pescuit și impunerea acolo unde este cazul a aplicării metodelor de remediere ecologică.

Concluzii

Intervenția omului de a lungul timpului cu scopul de a îmbunătăți modul de viață s-a realizat prin contaminarea și degradarea mediului, iar înțelegerea proceselor naturale și impactul poluanților trebuie să se realizeze în același timp cu dezvoltarea societății.

Obiectivul principal al utilizării pesticidelor este de a crește producția alimentară, respectiv creșterea nivelului de trai. Beneficiile secundare nu se observă imediat, dar au efecte pe termen lung, ca de exemplu creșterea producției duce la venituri mai mari sau igienizarea locurilor publice duce la o populație mai sănătoasă dacă utilizarea acestora este rațională. Utilizarea excesivă a acestora însă poate duce la efecte adverse foarte puternice.

Schimbările climatice (creșterea temperaturii, scăderea precipitațiilor etc.) reprezintă factorii determinanți în rezistența dăunătorilor și a agenților patogeni, iar acest lucru implică creșterea cantităților de pesticide utilizate, fapt ce va avea un impact negativ asupra consumatorilor. Concentrațiile ridicate de metale găsite în alimente se pot datora aplicării în exces a pesticidelor, care au elemente metalice în compoziție.

În cadrul acestui studiu observăm o capacitate ridicată de absorbție și stocare a metalelor la nivelul rădăcinilor, iar cu ajutorul mecanismelor de biotransformare, plantele reușesc să nu transporte compușii toxici în fruct.

Asimilarea compușilor toxici în plante și bioamplificarea cantităților acestor substanțe prin intermediul lanțului alimentar poate avea un impact negativ asupra sănătății, fiind responsabile de tot mai multe patologii. Există însă și posibilitatea de a exploata anumite culturi în remedierea solurilor.

Bibliografie

- [1] Luca Montanarella (Chair) MB, Victor Chude, Isaurinda Dos Santos Baptista Costa, Tekalign Mamo, Martin Yemefack, Milkha Singh Aulang, Kazuyuki Yagi, Suk Young Hong, Pisoot Vijarnsorn,, Gan Lin Zhang DA, Helaina Black, Pavel Krasilnikov, Jaroslava Sobocá, Julio Alegre, Carlos Roberto Henriquez, Maria de Lourdes Mendonça-Santos, Miguel Taboada, David Espinosa Victoria, Abdullah Alshankiti, Sayed Kazem Alavi Panah, Elsidig Ahmed El Mustafa El Sheikh, Jon Hempel, Dan Pennock, Marta, Camps Arbestain, Neil McKenzie. Status of the World's Soil Resources. Food and Agriculture Organization of the United Nations - Intergovernmental Technical Panel on Soils. 2015:650.
- [2] Artiola JF, Walworth, J. L., Musil, S. A., Crimmins, M. A. Soil and Land Pollution. 2019:219-35.
- [3] Martinho V. Best management practices from agricultural economics: Mitigating air, soil and water pollution. *Sci Total Environ.* 2019;688:346-60.
- [4] Hiroshi Hasegawa IMMR, Mohammad Azizur Rahman. Environmental Remediation Technologies for Metal-Contaminated Soils. Springer. 2016.
- [5] Jayanta K. Saha RS, M. Vassanda Coumar, M.L. Dotaniya, Samaresh Kundu, Ashok K. Patra. Soil Pollution - An Emerging Threat to Agriculture. Springer. 2017.
- [6] Humaira Qadri · Rouf Ahmad Bhat MAM, Gowhar Hamid Dar. Fresh Water Pollution Dynamics and Remediation. Springer. 2020.
- [7] Javier Mateo-Sagasta SMZ, Hugh Turrall. Water pollution from agriculture: a global review. Food and Agriculture Organization of the United Nations. 2017.
- [8] Eevers N, White JC, Vangronsveld J, Weyens N. Bio- and Phytoremediation of Pesticide-Contaminated Environments. 2017;83:277-318.
- [9] Natalia Rodríguez Eugenio MM, Daniel Pennock. Soil Pollution: a hidden reality. FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. 2018:142.
- [10] Mahmood I, Imadi SR, Shazadi K, Gul A, Hakeem KR. Effects of Pesticides on Environment. 2016:253-69.
- [11] Tuzimski T. Herbicides and Pesticides. Encyclopedia of Analytical Science. 2018.
- [12] Aktar MW, Sengupta D, Chowdhury A. Impact of pesticides use in agriculture: their benefits and hazards. *Interdisciplinary toxicology.* 2009;2:1-12.
- [13] Delcour I, Spanoghe P, Uyttendaele M. Literature review: Impact of climate change on pesticide use. *Food Res Int.* 2015;68:7-15.

- [14] Ochoa V, Maestroni B. Pesticides in Water, Soil, and Sediments. 2018:133-47.
- [15] Scholz NL, Fleishman E, Brown L, Werner I, Johnson ML, Brooks ML, et al. A Perspective on Modern Pesticides, Pelagic Fish Declines, and Unknown Ecological Resilience in Highly Managed Ecosystems. *BioScience*. 2012;62:428-34.
- [16] Sankhla MS. Water Contamination through Pesticide & Their Toxic Effect on Human Health. *International Journal for Research in Applied Science and Engineering Technology*. 2018;6:967-70.
- [17] Sjerps RMA, Kooij PJJ, van Loon A, Van Wezel AP. Occurrence of pesticides in Dutch drinking water sources. *Chemosphere*. 2019;235:510-8.
- [18] Sponsler DB, Grozinger CM, Hitaj C, Rundlof M, Botias C, Code A, et al. Pesticides and pollinators: A socioecological synthesis. *Sci Total Environ*. 2019;662:1012-27.
- [19] Samnegård U, Alins G, Boreux V, Bosch J, García D, Happe AK, et al. Management trade-offs on ecosystem services in apple orchards across Europe: Direct and indirect effects of organic production. *J Appl Ecol*. 2018;56:802-11.
- [20] Derbalah A, Chidya R, Jadoon W, Sakugawa H. Temporal trends in organophosphorus pesticides use and concentrations in river water in Japan, and risk assessment. *J Environ Sci (China)*. 2019;79:135-52.
- [21] Clinical Management of Acute Pesticide Intoxication: Prevention of Suicidal Behaviours. World Health Organization. 2008:1-25.
- [22] Georgiadis N, Tsarouhas K, Tsitsimpikou C, Vardavas A, Rezaee R, Germanakis I, et al. Pesticides and cardiotoxicity. Where do we stand? *Toxicol Appl Pharmacol*. 2018;353:1-14.
- [23] Karami-Mohajeri S, Abdollahi M. Toxic influence of organophosphate, carbamate, and organochlorine pesticides on cellular metabolism of lipids, proteins, and carbohydrates: a systematic review. *Hum Exp Toxicol*. 2011;30:1119-40.
- [24] Mnif W, Hassine AI, Bouaziz A, Bartegi A, Thomas O, Roig B. Effect of endocrine disruptor pesticides: a review. *Int J Environ Res Public Health*. 2011;8:2265-303.
- [25] Freire C, Koifman RJ, Koifman S. Hematological and hepatic alterations in Brazilian population heavily exposed to organochlorine pesticides. *Journal of toxicology and environmental health Part A*. 2015;78:534-48.
- [26] Nicolopoulou-Stamati P, Maipas S, Kotampasi C, Stamatis P, Hens L. Chemical Pesticides and Human Health: The Urgent Need for a New Concept in Agriculture. *Frontiers in public health*. 2016;4:148.

- [27] Juntarawijit C, Juntarawijit Y. Association between diabetes and pesticides: a case-control study among Thai farmers. *Environmental health and preventive medicine*. 2018;23:3.
- [28] Jaga K, Dharmani C. Sources of exposure to and public health implications of organophosphate pesticides. *Pan Am J Public Health*. 2003;14 171-85.
- [29] McKinlay R, Plant JA, Bell JN, Voulvoulis N. Endocrine disrupting pesticides: implications for risk assessment. *Environ Int*. 2008;34:168-83.
- [30] Gasnier C, Dumont C, Benachour N, Clair E, Chagnon MC, Seralini GE. Glyphosate-based herbicides are toxic and endocrine disruptors in human cell lines. *Toxicology*. 2009;262:184-91.
- [31] Swanson NL, Leu AF, Abrahamson J, Wallet B. Genetically engineered crops, glyphosate and the deterioration of health in the United States of America. *Journal of Organic Systems*. 2014;9 6-37.
- [32] Samsel A, Seneff S. Glyphosate, pathways to modern diseases II: Celiac sprue and gluten intolerance. *Interdisciplinary toxicology*. 2013;6:159-84.
- [33] Goad RT, Goad JT, Atieh BH, Gupta RC. Carbofuran-induced endocrine disruption in adult male rats. *Toxicol Mech Methods*. 2004;14:233-9.
- [34] Farrukh Jamal QSH, Sangram Singh, SK Rastogi. The influence of organophosphate and carbamate on sperm chromatin and reproductive hormones among pesticide sprayers. *Toxicol Ind Health*. 2016;32:1527-36.
- [35] Bernieri T, Rodrigues D, Randon Barbosa I, Perassolo MS, Grolli Ardenghi P, Basso da Silva L. Effect of pesticide exposure on total antioxidant capacity and biochemical parameters in Brazilian soybean farmers. *Drug Chem Toxicol*. 2019:1-7.
- [36] Abdou HM, ElMazoudy RH. Oxidative damage, hyperlipidemia and histological alterations of cardiac and skeletal muscles induced by different doses of diazinon in female rats. *J Hazard Mater*. 2010;182:273-8.
- [37] Zafiropoulos A, Tsarouhas K, Tsitsimpikou C, Fragkiadaki P, Germanakis I, Tsardi M, et al. Cardiotoxicity in rabbits after a low-level exposure to diazinon, propoxur, and chlorpyrifos. *Hum Exp Toxicol*. 2014;33:1241-52.
- [38] Akturk O, Demirin H, Sutcu R, Yilmaz N, Koylu H, Altuntas I. The effects of diazinon on lipid peroxidation and antioxidant enzymes in rat heart and ameliorating role of vitamin E and vitamin C. *Cell biology and toxicology*. 2006;22:455-61.
- [39] Razavi BM, Hosseinzadeh H, Imenshahidi M, Malekian M, Ramezani M, Abnous K. Evaluation of Protein Ubiquitylation in Heart Tissue of Rats Exposed to Diazinon (an

- Organophosphate Insecticide) and Crocin (an Active Saffron Ingredient): Role of HIF-1alpha. *Drug research*. 2015;65:561-6.
- [40] Cetin N, Cetin E, Eraslan G, Bilgili A. Chlorpyrifos induces cardiac dysfunction in rabbits. *Res Vet Sci*. 2007;82:405-8.
- [41] Amara IB, Soudani N, Hakim A, Troudi A, Zeghal KM, Boudawara T, et al. Protective effects of vitamin E and selenium against dimethoate-induced cardiotoxicity in vivo: biochemical and histological studies. *Environ Toxicol*. 2013;28:630-43.
- [42] Saquib Q, Attia SM, Siddiqui MA, Aboul-Soud MA, Al-Khedhairy AA, Giesy JP, et al. Phorate-induced oxidative stress, DNA damage and transcriptional activation of p53 and caspase genes in male Wistar rats. *Toxicol Appl Pharmacol*. 2012;259:54-65.
- [43] Shiyovich A, Matot R, Elyagon S, Liel-Cohen N, Rosman Y, Shrot S, et al. QT Prolongation as an Isolated Long-Term Cardiac Manifestation of Dichlorvos Organophosphate Poisoning in Rats. *Cardiovascular toxicology*. 2018;18:24-32.
- [44] He X, Li C, Wei D, Wu J, Shen L, Wang T. Cardiac abnormalities in severe acute dichlorvos poisoning. *Crit Care Med*. 2011;39:1906-12.
- [45] Dhivya Vadhana MS, Siva Arumugam S, Carloni M, Nasuti C, Gabbianelli R. Early life permethrin treatment leads to long-term cardiotoxicity. *Chemosphere*. 2013;93:1029-34.
- [46] Bhaskar EM, Moorthy S, Ganeshwala G, Abraham G. Cardiac conduction disturbance due to prallethrin (pyrethroid) poisoning. *Journal of medical toxicology : official journal of the American College of Medical Toxicology*. 2010;6:27-30.
- [47] Han J, Zhou L, Luo M, Liang Y, Zhao W, Wang P, et al. Nonoccupational Exposure to Pyrethroids and Risk of Coronary Heart Disease in the Chinese Population. *Environ Sci Technol*. 2017;51:664-70.
- [48] Baghaei A, Solgi R, Jafari A, Abdolghaffari AH, Golaghaei A, Asghari MH, et al. Molecular and biochemical evidence on the protection of cardiomyocytes from phosphine-induced oxidative stress, mitochondrial dysfunction and apoptosis by acetyl-L-carnitine. *Environmental toxicology and pharmacology*. 2016;42:30-7.
- [49] Lei Y, Li X, Yuan F, Liu L, Zhang J, Yang Y, et al. Toll-like receptor 4 ablation rescues against paraquat-triggered myocardial dysfunction: Role of ER stress and apoptosis. *Environ Toxicol*. 2017;32:656-68.
- [50] Wang S, Zhu X, Xiong L, Ren J. Ablation of Akt2 prevents paraquat-induced myocardial mitochondrial injury and contractile dysfunction: Role of Nrf2. *Toxicol Lett*. 2017;269:1-14.

- [51] Ge W, Zhang Y, Han X, Ren J. Cardiac-specific overexpression of catalase attenuates paraquat-induced myocardial geometric and contractile alteration: role of ER stress. *Free radical biology & medicine*. 2010;49:2068-77.
- [52] Wang Q, Yang L, Hua Y, Nair S, Xu X, Ren J. AMP-activated protein kinase deficiency rescues paraquat-induced cardiac contractile dysfunction through an autophagy-dependent mechanism. *Toxicol Sci*. 2014;142:6-20.
- [53] Wang S, Zhu X, Xiong L, Zhang Y, Ren J. Toll-like receptor 4 knockout alleviates paraquat-induced cardiomyocyte contractile dysfunction through an autophagy-dependent mechanism. *Toxicol Lett*. 2016;257:11-22.
- [54] Abdolghaffari AH, Baghaei A, Solgi R, Gooshe M, Baeri M, Navaei-Nigjeh M, et al. Molecular and biochemical evidences on the protective effects of triiodothyronine against phosphine-induced cardiac and mitochondrial toxicity. *Life Sci*. 2015;139:30-9.
- [55] Solgi R, Baghaei A, Golaghaei A, Hasani S, Baeri M, Navaei M, et al. Electrophysiological and molecular mechanisms of protection by iron sucrose against phosphine-induced cardiotoxicity: a time course study. *Toxicol Mech Methods*. 2015;25:249-57.
- [56] Bogle RG, Theron P, Brooks P, Dargan PI, Redhead J. Aluminium phosphide poisoning. *Emerg Med J*. 2006;23:e3.
- [57] Munish Chauhan KT, Vishal Kumar, Sandeep Dewan, Vitul Manhas, Pooja Wadwa. Successful Treatment of Cardiotoxicity of Aluminium Phosphide Poisoning with Extracorporeal Membrane Oxygenation (ECMO): A Case repor. 2015.
- [58] Paul KC, Jerrett M, Ritz B. Type 2 Diabetes Mellitus and Alzheimer's Disease: Overlapping Biologic Mechanisms and Environmental Risk Factors. *Curr Environ Health Rep*. 2018;5:44-58.
- [59] Chaabane M, Tir M, Hamdi S, Boudawara O, Jamoussi K, Boudawara T, et al. Improvement of Heart Redox States Contributes to the Beneficial Effects of Selenium Against Penconazole-Induced Cardiotoxicity in Adult Rats. *Biol Trace Elem Res*. 2016;169:261-70.
- [60] Keshk WA, Soliman NA, Abo El-Noor MM, Wahdan AA, Shareef MM. Modulatory effects of curcumin on redox status, mitochondrial function, and caspase-3 expression during atrazin-induced toxicity. *J Biochem Mol Toxicol*. 2014;28:378-85.
- [61] Watcharaanantapong P, Roberts RK, Lambert DM, Larson JA, Velandia M, English BC, et al. Timing of precision agriculture technology adoption in US cotton production. *Precision Agriculture*. 2013;15:427-46.

- [62] Ravindra Singh NKA, Jagrati Tiwari, Jyotsana Pathak. REVIEW ON SOURCES AND EFFECT OF HEAVY METAL IN SOIL: ITS BIOREMEDIATION. IMPACT: International Journal of Research in Applied, Natural and Social Sciences. 2018:1-22.
- [63] Masindi V, Muedi, Khathutshelo L. Environmental Contamination by Heavy Metals. 2018.
- [64] Sumira Jan JAP. Approaches to Heavy Metal Tolerance in Plants. Springer. 2016.
- [65] Singh Jiwan KAS. Effects of Heavy Metals on Soil, Plants, Human Health and Aquatic Life. International Journal of Research in Chemistry and Environment. 2011;1:15-21.
- [66] Marques APGC, Rangel AOSS, Castro PML. Remediation of Heavy Metal Contaminated Soils: Phytoremediation as a Potentially Promising Clean-Up Technology. Crit Rev Env Sci Tec. 2009;39:622-54.
- [67] Chibuike GU, Obiora SC. Heavy Metal Polluted Soils: Effect on Plants and Bioremediation Methods. Applied and Environmental Soil Science. 2014;2014:1-12.
- [68] Directive C. REGULATION (EC) No 396/2005 OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL. 2005.
- [69] CE. REGULAMENTUL (CE) NR. 1881/2006. 2006.
- [70] CE. REGULATION (EC) No 396/2005 OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL. 2016.
- [71] CODEX GENERAL STANDARD FOR CONTAMINANTS AND TOXINS IN FOOD AND FEED. CODEX STAN. 2009.