

RAPORT DE CERCETARE

Etapa septembrie 2018

Proiectul de cercetare științifică

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

RAPORT DE CERCETARE

Etapa septembrie 2018

Proiectul de cercetare științifică

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

1. Poluarea solului cu metale grele

Contaminarea mediului cu metale grele a crescut brusc la începutul secolului XX, ca urmare a revoluției industriale și a creșterii populației excesive, reprezentând probleme majore de mediu și de sănătate umană la nivel mondial. Mai multe surse de contaminare au contaminat suprafețe mari din lume, printre care: emisiile provenite de la incineratoarele de deșeuri, de la evacuarea autovehiculelor, reziduurile din activitățile miniere și militare, industria topiturii și utilizarea modificărilor agricole (nămoluri sau composturi urbane, pesticide și îngrășăminte minerale). Spre deosebire de contaminanții organici, metalele grele nu sunt biodegradabile și reprezintă o preocupare critică pentru organismele vii și mediu prin acțiunea lor ca și compuși carcinogeni și mutageni [17]. Prezența metalelor grele în soluri la concentrații mari a afectat negativ creșterea plantelor și productivitatea agricolă [8].

Contaminarea solului și a agro-sistemelor cu metale grele afectează sănătatea ecosistemelor sol-plante. O asemenea poluare afectează și omul prin contaminarea lanțului alimentar. Numeroase zone din Europa au fost puternic contaminate de emisiile industriale sau prin aplicarea periculoasă a deșeurilor pe câmpuri. La scară largă, poluarea atmosferică a fost recunoscută drept o importantă sursă de metale grele pentru soluri, cu sarcini istorice maxime în jurul anilor 1970-1980 în cazul plumbului. O altă sursă de contaminare la scară largă a solurilor cultivate este utilizarea îngrășămintelor. [5]

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

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

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

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

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

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

Fitoremedierea prin fitoextracție pentru remedierea solului și a sedimentelor contaminate cu metale grele reprezintă o tehnologie promițătoare. Metalele grele acumulate pot fi reciclate prin arderea materialului vegetal după recoltă [18].

Măsurarea conținutului de metale grele în cenușă oferă informații utile despre capacitatea instalației de a acumula metale grele din sol și sedimente, precum și despre eficiența eliminării metodei de remediere. În plus, raportul de absorbție a metalelor, un parametru cantitativ, poate fi calculat ca conținutul de metale grele în întreaga plantă față de cel din solul sau sedimentul corespunzător [7].

2. Factorii care afectează fitoremedierea metalelor grele

Absorbția metalelor grele de către plante depinde de mai mulți factori. pH-ul solului, textura, capacitatea de schimb de cationi, temperatura, exudatele radiculare și conținutul de

nutrienți influențează de asemenea proprietățile și biodisponibilitatea metalelor toxice pentru plante [19-20] .

Factorul de absorbție a rădăcinii este, de asemenea, afectat de activitatea rizobiologică, exudatul rădăcinii, temperatura, umiditatea, pH-ul, concentrația ionilor concurenți și concentrația de metal în soluția de sol. Câțiva alți factori, cum ar fi concurența cationică, activitatea microbiană și temperatura, pot influența biodisponibilitatea metalelor, dar aceștia par să joace un rol mai minor, în special în comparație cu efectele pH-ului și unele dintre principalele componente ale solului [3].

Solubilitatea și disponibilitatea solului depind de caracteristicile solului și sunt puternic influențate de pH-ul solului, care este considerat factorul major care influențează disponibilitatea elementelor din sol pentru absorbția plantelor. După cum sa menționat mai sus, acumularea și circulația metalelor grele în plante sunt influențate de speciile de plante, zona rădăcinilor, starea mediului, structura rădăcinii și speciile elementare, împreună cu proprietățile fizice, chimice și biologice ale solului. Practicile agronomice au fost dezvoltate pentru a îmbunătăți remedierea (ajustarea pH-ului, adăugarea de chelatori și îngrășăminte). De exemplu, cantitatea de plumb absorbită de plante este afectată de pH, materia organică și conținutul de fosfor al solului. pH-ul solului poate fi ajustat cu var la niveluri între 6,5 și 7,0 pentru a reduce absorbția plumbului de către plante [3].

2.1. pH-ul solului

Cel mai important factor care afectează disponibilitatea oligoelementelor este pH-ul solului. Pentru speciile cationice, valorile scăzute ale pH-ului determină o mobilitate mai mare și astfel disponibilitate, în timp ce opusul este valabil pentru speciile anionice. Această tendință s-a constatat într-o varietate de studii, inclusiv în testele de sorbție, care sugerează că adsorbția metalelor grele crește odată cu creșterea pH-ului solului. Există o explicație dublă pentru aceasta: (a) odată cu creșterea pH-ului, hidroliza metalică crește, ceea ce la rândul său sporește sorbția metalelor; și (b) în ceea ce privește creșterea pH-ului, se mărește și încărcătura electronegativă pe suprafețele coloidelor cu încărcare variabilă (inclusiv materii organice, oxizi de Al și Fe, minerale argiloase 1: 1 și granule de particule de minerale argiloase 2: 1); astfel crește capacitatea de reținere a solului pentru speciile cationice și scade pentru anioni [6].

Un pH mai mic al solului mărește concentrația de metale grele în soluție prin scăderea adsorbției lor prin țesuturi vegetale. Când pH-ul solului scade, cantitatea de ioni de H^+ crește, ceea ce sporește capacitatea de schimb de cationi între metalele grele. Intrarea metalelor grele

de pe suprafața coloizilor și a particulelor minerale de argilă în sol este crescută în intervalul scăzut al pH-ului prin procesul de desorbție [21]. Acest lucru poate crește disponibilitatea contaminanților pentru absorbția plantelor, rezultând concentrații de elemente la niveluri toxice. *Thlaspi caerulescens* este un hiperaccumulator important al Cd și Zn și reprezintă un exemplu al eficienței preluării metalelor îmbunătățite prin scăderea pH-ului [19]. La gama comună de pH a solului, metalele grele pot fi împărțite în două categorii: Cd, Ni și Zn, care prezintă mobilitate relativ ridicată și Cu, Cr și Pb care prezintă mobilitate scăzută. Unele studii includ cationi metalici cum ar fi Cd, Cu, Hg, Pb, Cr, Fe, Mn și Zn care sunt raportate a fi mai solubile și disponibile în soluții de sol la un interval de pH scăzut [20-22]. Scăderea pH-ului solului nu este universal adevărată pentru activarea tuturor metalelor grele. Pentru a ilustra, solubilitatea mai mare a cationilor are loc la valori scăzute ale pH-ului în timp ce anionii devin mai solubili la pH-ul alcalin datorită adsorbției pe fazele sol-solide [3].

Efectul CaCO_3 este de asemenea legat de pH; solurile care conțin CaCO_3 au valori ale pH-ului tamponate deasupra neutralității, datorită faptului că produsul de dizolvare al CaCO_3 este HCO_3^- , un ion generator de alcalinitate. Dizolvarea completă a CaCO_3 ar avea ca rezultat o valoare a pH-ului de 8,3, dar pH-ul de echilibru al soluției de sol în prezența CaCO_3 este de obicei 7-8, datorită efectului acidificator continuu al respirației solului. Astfel, disponibilitatea metalelor este scăzută în solurile calcaroase datorită valorilor pH-ului alcalin predominante [6].

Componenta organică a constituenților de sol are o mare afinitate pentru cationii metalici datorită prezenței liganzilor sau grupurilor care chează metalele. Cu creșterea pH-ului, grupările funcționale carboxil, fenolic, alcoolic și carbonil în materie organică disociază, crescând astfel afinitatea ionilor ligandului pentru cationii metalici. Ordinea generală a afinității pentru cationii metalici complexați cu materii organice este după cum urmează: $\text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ [14].

2.2. Conținutul de argilă și capacitatea de schimb de cationi

Capacitatea de schimb de cationi este o măsură a abilității solului sau a sedimentelor de a adsorbi cationi într-o formă în care acești cationi pot fi ușor desorbiți de ioni lor concurenți. Schimbul de cationi este cauzat de argilă coloidală încărcată negativ și particule de humus din matricea solului. Pentru a asigura neutralitatea electrică a întregului, ioni încărcăți pozitiv sunt adsorbiți de particulele de sol [7].

Solurile cu conținut ridicat de argilă, în special de minerale argiloase "active", păstrează concentrații mai mari de elemente decât solurile nisipoase. Nivelul capacității de

schimb de cationi al solului crește concomitent cu creșterea conținutului de argilă din sol, în timp ce disponibilitatea ionilor metalici scade. Astfel, cu cât capacitatea de schimb de cationi a solului se extinde, cu atât mai mare este adsorbția și imobilizarea metalelor toxice; cu cât capacitatea de schimb de cationi a solului este mai mică, cu atât mai mare este disponibilitatea metalelor poluante în sol [3].

Conținutul de argila, precum și de materia organică, este proporțional cu valorile capacității de schimb al cationilor solului. Astfel, valori mai mari ale capacității de schimb de cationi, așteptate în solurile mai argiloase, au tendința de a încetini mobilitatea cationică a metalelor și, prin urmare, disponibilitatea lor. Deși capacitatea de schimb de cationi se referă numai la cationi, în solurile cu capacitate mare de schimb de cationi, speciile anionice sunt reținute la niveluri mai ridicate decât în solurile cu capacitate redusă de schimb de cationi [6].

2.3. Materia organică

Mobilizarea metalelor grele în sol crește odată cu creșterea materiei organice și promovează formarea chelatului, crește disponibilitatea nutrienților împreună cu o capacitate îmbunătățită de schimb de cationi care crește disponibilitatea metalelor în plante [21-22] :

- (a) Substanța organică adaugă capacitatea de schimb de cationi în sol, crescând astfel capacitatea generală de reținere a solului;
- (b) Materia organică contribuie în mare măsură la îmbunătățirea condițiilor de creștere a plantelor și tinde să facă plantele mai tolerante față de concentrațiile crescute ale elementelor. Acest lucru se explică prin faptul că materia organică mărește capacitatea de stocare a apei din sol; de asemenea, îmbunătățește structura solului în timp prin creșterea procentului de micropor în solurile nisipoase și prin reducerea microporelor capilare în solurile argiloase;
- (c) Substanțele organice creează ușor liganzi cu elemente cu o greutate moleculară suficient de mare încât rădăcinile nu sunt capabile să absoarbă sau sunt insolubile în soluția de sol. Astfel, disponibilitatea elementelor pentru plante scade.

Nivelurile crescute de pH disociază de asemenea grupările funcționale alcoolice, carbonilice, carboxilice și fenolice în materie organică, crescând astfel afinitatea ionilor de ligand pentru cationii metalici. Adăugarea gunoiului de bovine este cunoscută pentru creșterea acumulării de Zn și Pb în solul Glycine max, deoarece gunoiul de grajd are substanțe eterogene care pot exercita simultan efecte de mobilizare și stabilizare. Utilizarea de turbă,

compost și biocarburant pentru modificarea organică a solurilor contaminate cu metale cresc capacitatea de schimb de cationi (CEC) a solului, asigură locurile de adsorbție, reduce mobilitatea metalului și promovează afinitatea de legare mai mare.

Cantitatea de materie organică, minerale din argilă, în combinație cu potențialul redox, precum și pH-ul unui sol determină capacitatea primelor 30 cm de sol de a reține cationii metalici. Filtrarea și tamponarea compușilor organici se calculează în două etape: în primul rând, capacitatea de legare și descompunere a unui sol este determinată pe baza cantității de argilă și a materialului organic (ce determină capacitatea de legare), precum și asupra activității biologice (ce determină rata de descompunere). În al doilea rând, pentru fiecare contaminant organic, cele două seturi de date sunt combinate pentru a calcula potențialul general de retenție [2].

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

Clima la un anumit sit reprezintă cea mai semnificativă și cea mai evidentă limitare a aplicabilității fitoremedierii. Temperatura controlează transpirația, chimia apei, creșterea și metabolismul plantelor și, prin urmare, afectează direct absorbția și eliminarea poluanților. Rata de îndepărtare a metalelor de către plante crește liniar cu creșterea temperaturii. De exemplu, Fritioff și colab. a investigat efectele temperaturii și salinității apei asupra preluării metalelor toxice a două specii de plante submersate, *Elodea canadensis* (Michx.) [23]. Și *Potamogeton natans*. Plantele au fost crescute în prezența de Cu, Zn, Cd și Pb la 5, 11 și 20 ° C în combinație cu salinități de 0, 0,5 și 5%. Concentrațiile de metale din țesuturile vegetale au crescut odată cu creșterea temperaturii la ambele specii; excepția a fost concentrația de Pb în *Elodea*. Mai mult, proprietățile fizice și chimice ale acumulării se afectează de asemenea metabolismul plantelor. Poluarea mediului poate, de asemenea, să exercite o influență complexă asupra acumulării mineralelor, deoarece rădăcinile plantelor absorb metalele grele din soluri și aerosolii atmosferici pentru a pătrunde în plante prin suprafața frunzelor. În timp ce particulele metalice mici se lipesc de frunze, doar unele sunt absorbite. De exemplu, Pb rămâne ca un precipitat de suprafață, în timp ce Cu, Cd și Zn pătrund parțial în frunze [24]. Prin urmare, ar trebui studiată și analizată standardizarea practicilor de cultivare pentru a furniza cele mai ridicate niveluri de acumulatori și biodisponibilitatea acumulărilor pentru orice mediu dat [3].

Umiditatea solului - o absorbție mai mare a metalelor se observă la niveluri mai ridicate de umiditate a solului. Plantele produc, de asemenea, o biomasă mai mare la niveluri

mai ridicate de umiditate a solului, ceea ce sporește și mai mult cantitatea de metal extrasă din sol. 14

3. Metodologia de evaluare a contaminării solului

Principalele oligoelemente de interes ecologic includ (forme fitodisponibile în paranteze): arsenic (H_2AsO_4^- pentru As (V) și HAsO_3^- pentru As (III)), crom (CrO_4^{2-} pentru Cr^{6+} și Cr^{3+}), cadmiu (Cd^{2+}), cupru (Cu^{2+}), mercur (Hg^{2+}), nichel (Ni^{2+}), plumb (Pb^{2+}), seleniu (HSeO_3^-) și zinc (Zn^{2+}). Speciile de oligoelemente absorbite în principal de plante sunt: (a) specii ionizate hidratate, ionizate, (b) specii solubile de ioni solubili anorganici, inclusiv specii de hidroxil metalice și (c) chelați organometalici cu greutate moleculară mică [6].

Informațiile necesare pentru toate studiile de evaluare a contaminării solului se încadrează în una din cele două categorii. Informațiile cantitative, cum ar fi concentrațiile de metal, conținutul organic și anorganic, pH-ul, conductivitatea și coordonatele x-y sunt necesare pentru evaluarea atât a gradului, cât și a răspândirii poluanților. Cu toate acestea, pentru a evalua natura și riscul contaminării solului, sunt esențiale și informații suplimentare calitative, cum ar fi tipul solului, fundalul geologic, utilizarea terenului și mulți alți parametri specifici ai sitului [10].

Materia organică a solului, pH-ul și conținutul de argilă sunt proprietățile chimice ale solului care influențează bioaccesibilitatea și toxicitatea pentru receptorii ecologici. Fitoextracția implică cultivarea uneia sau mai multor specii de plante hiperacumulatoare, cărora să li se creeze cele mai bune condiții de dezvoltare pentru a asigura o masă vegetală cât mai mare, pentru a putea extrage, acumula și îndepărta o cantitate cât mai mare de metale. Masa vegetală recoltată va fi supusă altor tratamente de extracție a metalelor sau va fi uscată și incinerată, iar cenusa depusă într-un depozit de gunoi controlat. Aceste specii de plante remarcabile acumulează concentrații de 100 de ori mai mari de elemente poluante decât plantele cultivate normal; unele plante cultivate suferă reduceri de producție datorită fitotoxicității metalelor. Toleranța la metale și hiperacumularea se desfășoară pe solurile mineralizate și sunt specifice metalelor prezente acolo unde plantele expuse prezintă aceste trăsături. Unele elemente sunt atât de puternic legate de soluri, ori precipitate în rădăcinile plantelor, că plantele nu pot acumula niveluri suficiente de ridicate pentru a asigura o fitoextracție folositoare. Nu au fost identificate plante care să acumuleze 1 % Pb în biomasa supraterană fără ca să se aplice agenți de chelatare pe sol pentru a dizolva Pb și preveni precipitarea lui în rădăcinile plantelor [13].

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

Mecanismul și eficiența fitoremedierelor depind de tipul contaminantului, de biodisponibilitatea contaminantului și de proprietățile. Absorbția contaminanților în plante se produce în primul rând prin sistemul de rădăcină. Sistemul de rădăcină oferă o suprafață enormă care absoarbe și acumulează apă și substanțe nutritive esențiale pentru creștere împreună cu alți contaminanți ne-esențiali. În cele mai multe cazuri, bacteriile, ciupercile și alte microorganisme care trăiesc în rizosferă sunt strâns asociate cu plantele și pot contribui la mobilizarea ionilor metalici acolo prin creșterea fracțiunii biodisponibile. Rolul lor în eliminarea contaminanților organici este chiar mai semnificativ decât cel al compușilor anorganici. Potrivit lui Sinha, plantele acționează atât ca "acumulatori", cât și ca "excluderi" [25]. Fitoremedierea implică plante care pot crește în soluri contaminate cu metale grele și au dezvoltat mecanisme pentru a tolera niveluri ridicate de metale grele din solul în interiorul celulelor lor. Plantele acumulative supraviețuiesc în ciuda concentrației de contaminanți în țesuturile lor aeriene prin biodegradarea sau biotransformarea în forme inerte în țesuturile lor. Specii de plante care acumulează metale pot concentra metale grele, cum ar fi Cd, Zn, Co, Mn, Ni și Pb, până la 1000 de ori mai mari decât plantele neacumulative [26]. În schimb, un excluder limitează numărul de metale translocate de la rădăcini la lăstari, menținând astfel niveluri scăzute de concentrație a metalului în părțile lor aeriene.

Excludenții limitează absorbția contaminanților în biomasa lor. Metalele care sunt preluate de rădăcină pot fi acumulate chiar în rădăcini sau pot fi transportate la lăstari. Absorbția se realizează prin mobilizarea metalelor legate de particulele de sol prin molecule de chelatare a metalelor secretate în rizosferă, pe lângă activarea reductazei metalice legate de membrana plasmei și extrudarea protonului din rădăcini. Pentru fitoextractare, acumularea de metale în plante prin transportul lor la lăstari cu eficiență ridicată arată o perspectivă importantă [3].

Din cauza încărcării lor, ionii metalici nu se pot mișca liber peste membranele celulare, care sunt structuri lipofile. Prin urmare, transportul ionilor în celule trebuie să fie mediat de proteinele membranare cu funcții de transport, cunoscute generic ca transportoare. Transportarea transmembranară posedă un domeniu de legare extracelular la care ionii se atașează chiar înainte de transport și o structură transmembranară care conectează mediile extracelulare și intracelulare. Domeniul de legare este receptiv numai la ioni specifici și este responsabil pentru specificitatea transportorului. Structura transmembranară facilitează transferul de ioni legați din spațiul extracelular prin mediul hidrofob al membranei în celulă. Acești transportatori se caracterizează prin anumiți parametri cinetici, cum ar fi capacitatea de

transport (V_{max}) și afinitatea pentru ioni (K_m). V_{max} măsoară viteza maximă de transport de ioni prin membranele celulare. K_m măsoară afinitatea transportorului pentru un ion specific și reprezintă concentrația de ioni în soluția externă la care viteza de transport este egală cu $V_{max} / 2$. O valoare scăzută K_m , afinitate ridicată, indică faptul că nivelurile ridicate de ioni sunt transportate în celule, chiar și la o concentrație scăzută de ioni externi. Prin studierea parametrilor cinetici, K_m și V_{max} , biologii de plante câștigă cunoștințe despre specificitatea și selectivitatea sistemului de transport [12].

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

Absorbția metalelor în celulele rădăcinii, punctul de intrare în țesuturile vii, reprezintă un pas de importanță majoră pentru procesul de fitoextracție. Cu toate acestea, pentru a se produce fitoextracția, metalele trebuie să fie transportate de la rădăcină la lăstari. Mișcarea metalului de la rădăcină la lăstari, denumită translocație, este controlată în primul rând prin două procese: presiunea rădăcinii și transpirația frunzelor. În urma translocării la frunze, metalele pot fi reabsorbite din sevă în celulele frunzei [12].

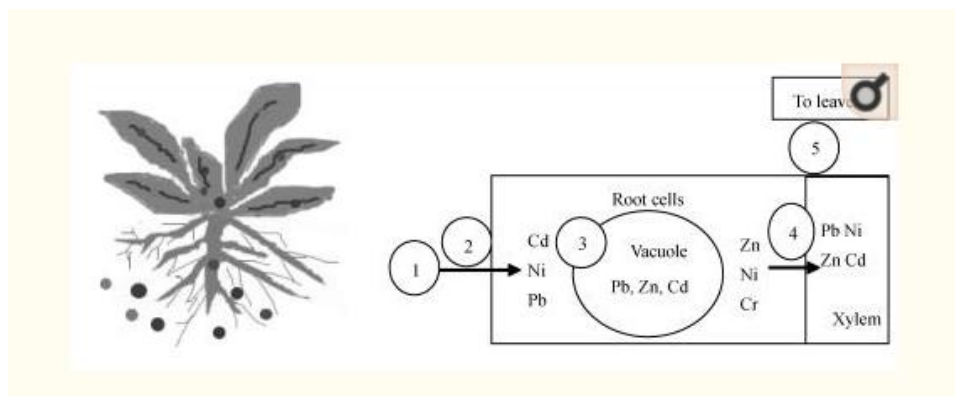


Figura 1. Mecanismul de transfer al metalelor în plante

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

Plantele au capacitatea naturală de a extrage elemente din sol și de a le distribui între rădăcini și a trage în funcție de procesele biologice în care este implicat elementul. Pe lângă absorbția nutrienților, compușii toxici, cum ar fi metalele grele, pot fi, de asemenea, preluați de plante. Metalele grele sunt definite ca metale cu densitate $> 5,0 \text{ g cm}^3$. Unele metale grele joacă, de asemenea, un rol în metabolismul plantelor și pot fi considerate nutrienți. Acesta este cazul pentru mangan (Mn), zinc (Zn). Zn este implicat în integritatea membranei, activarea enzimei și exprimarea genei [11].

Una dintre cele mai mari preocupări pentru sănătatea umană este cauzată de contaminarea cu Plumb. Expunerea la plumb poate apărea prin căi multiple, incluzând inhalarea aerului și ingerarea lui în alimente, apă, sol sau praf. Expunerea excesivă la acesta poate provoca convulsii, retard mintal și tulburări comportamentale [12].

Plumbul este introdus în mediul înconjurător de mai multe surse, inclusiv emisiile de automobile, vopselele și tencuieli și deșeurile industriale. Prezența plumbului în solurile agricole este o sursă majoră de plumb în lanțul nostru alimentar. Pentru a evita efectele periculoase ale plumbului, este necesar să se limiteze utilizarea acestuia și să se elimine conductorul existent din mediul înconjurător [13].

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

Toxicitatea și mobilitatea cromului depind de caracteristicile solului și de cantitatea de materie organică incorporată de acesta. Cromul hexavalent este mai toxic și mai mobil decât toate celelalte forme. Cromul trivalent este de asemenea mobil, dar mobilitatea lui scade

cu adsorbția de către mineralele argiloase și scăderea pH-ului sub 5. Creșterea pH-ului stimulează leșierea, solubilizarea compușilor cromului hexavalent. În mod normal, când cromul este eliminat în apele naturale, el se acumulează în sedimente, care pot fi supuse procedurilor de bioremediere [15].

5. Metodologia de analiză a solului

5.1. Determinarea pH-ului solului

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

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

Cea mai obișnuită metodă de măsurare a pH-ului solului utilizează un electrod de sticlă, dar au fost recunoscute că astfel de măsurători au mai multe probleme potențiale, cum ar fi deviație inerentă, erori de potențial de joncțiune lichidă de ordinul a 0,1 unități pH, fibra de electrozi și un efect de suspendare în care funcția electrodului este afectată de capacitatea de schimb de cationi de sol [1]. Mai mult, necesitatea tamponelor de calibrare face destul de dificilă măsurarea precisă a pH-ului pentru solurile cu salinitate variabilă, deoarece măsurătorile corecte ale tamponului de calibrare trebuie să aibă aceeași concentrație și compoziție ionică ca și soluția de eșantion. Metodele spectrofotometrice de măsurare a pH-ului care utilizează coloranți indicatori reprezintă o alternativă la metoda electrodului de sticlă pentru măsurarea pH-ului și elimină problemele menționate mai sus. Capacitatea și acuratețea (> 0.01pH unități) ale acestei metode rezultă din echilibrul indicatorului rapid, precum și absorbția măsurată în mod constant a speciilor indicator.

5.2. Conductivitate electrică

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

această măsurătoare. O metodă mai precisă implică evaporarea extractului apos și cântărirea rezidului [16].

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

5.3. Materia organică

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

Majoritatea laboratoarelor efectuează analiza pentru SOM, care poate fi măsurată fie prin metoda pierderii după aprindere, adică prin distrugerea schimbării în greutate a compușilor organici prin tratarea cu H_2O_2 , sau prin aprindere la temperatură ridicată, sau prin analiza cu arderea umedă a solurilor cu acid cromic, care este metoda standard pentru determinarea valorii totale de Carbon. De asemenea, materia organică / carbonul organic poate fi estimată prin metode volumetrice și colorimetrice [16].

5.4. Capacitatea de schimb ionic

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

Există mai multe metode pentru determinarea CEC. Cele mai multe metode implică saturarea solului cu un cation indice (NH_4), îndepărtarea prin spălarea cationului în exces și înlocuirea ulterioară a cationului adsorbit cu un alt cation (Na) și măsurarea cationului indexului în extractul final [16].

5.5. Metalele grele

Metalele grele de interes în agricultură, în special în ceea ce privește mediul înconjurător, sunt Cadmiul (Cd), Plumbul (Pb), Mercurul (Hg), Cromul (Cr), Seleniul (Se), Nichelul (Co), molibden (Mo) și arsen (As). Pentru eliberarea elementelor minerale din sol și sedimente se efectuează oxidarea umedă a probei. Oxidarea umedă utilizează acizi oxidanți (de exemplu, amestec de acid $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4\text{-HF}$ sau amestec acid dihidric $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$). Metoda de oxidare di-acid este mai ușoară, mai puțin consumatoare de timp și convenabilă, dar nu este o digestie totală, deoarece solul nu se dizolvă complet, în special mineralele silicate, prin urmare digestia di-acidă este cunoscută sub denumirea de pseudo digestie sau digestie parțială [16].

Au fost dezvoltate multe metode și tehnici pentru determinarea ionilor de metale grele. Inclusiv spectrometria de absorbție atomică (AAS), spectrometria de emisie optică în plasmă cuplată inductiv / spectrometria de masă (ICP-OES / MS), analiza electrochimică, spectrometrie fluorescentă cu raze X (XRF) și așa mai departe. Aceste metode sunt utilizate pe scară largă, dar necesită un instrument sofisticat și costisitor, procedura utilizată în aceste metode necesită timpi de execuție îndelungați. În comparație cu aceste metode, metoda de spectroscopie cu fluorescență este folosită din ce în ce mai populară prin simplitatea, rapiditatea și eficiența ridicată [4].

Studiile următoare au la bază testarea proprietăților de fitoremediere a solului poluat cu metale grele: Cr(VI), Pb(II) și Zn(II) a trei plante: muștarul, rapița și soia. Solul testat a fost luat dintr-o zonă agricolă din Piatra Neamț, comuna Săvinești ($46^{\circ}5'15.2''\text{N}$ și $26^{\circ}28'00.9''\text{E}$).

Concluzii

Fitoremedierea este o alternativă rentabilă. Mai multe analize au demonstrat că costul fito-extracției metalice este doar o fracțiune din cea asociată tehnologiilor de inginerie convențională. În plus, deoarece remediază solul in situ, fitoremedierea evită perturbarea dramatică a peisajului și conservă ecosistemul. În ciuda acestor avantaje, mai multe dezavantaje și constrângeri restricționează aplicabilitatea fitoextracției. 12

Așa cum s-a menționat anterior, absorbția unui metal este afectată de multe caracteristici ale speciilor de plante (Tangahu și colab., 2011). Amplitudinea acumulării de metale grele pentru același metal variază între specii/ soiuri ale aceleiași specii, chiar și după ce au crescut pe același sit (Lone et al., 2008, Hamon et al., 1997). Astfel, succesul tehnicii de fitoremediere depinde de identificarea speciilor / soiurilor adecvate pentru un anumit metal sau o combinație de metale. De asemenea, fitoremedierea depinde de un hiper-acumulator specific contaminant. Plantele / soiurile specifice sunt supuse hiper-acumulării și prin utilizarea unor culturi specificate / recomandate de producție și gestionare a culturilor, aceste plante produc cantități mari de biomasă. De exemplu, Tariq și Ashraf (2016) au studiat potențialul de fitoremediere al *Helianthus annuus*, *Zea mays*, *Brassica campestris* și *Pisum sativum* crescând în solul unei zone de ardere, un mediu cu o capacitate mare de Cd, Cu, Co, Ni, Cr și Pb contaminată din gloanțele uzate. Rezultatele lor au aratat ca hiperacumulatorii posedă un potențial de acumulare diferit pentru metale diferite. Sa sugerat că *Zea mays* a fost un hiperacumulator de Co și Cr după aplicarea EDTA, *Helianthus annuus* are o afinitate pentru Cd în condiții similare, în timp ce *Brassica campestris* prezintă proprietăți hiperaccumulante pentru Cr. *Pisum sativum* s-a dovedit a fi cel mai bun acumulator de Pb fără aplicare EDTA [3].

Pentru măsurarea exactă a poluanților reziduali în sol și sediment, cercetătorii au dezvoltat multe metode (Zhang et al., 2007, Fan et al., 2008, Tang et al., 2008, Zhang și colab., 2015; Zhang și colab. , 2016a). În general, eșantioanele trebuie digerate înainte de a detecta conținutul de metale grele. Pe lângă digestia convențională cu acid (Weng et al., 2014), digestia asistată de microunde (Hu et al., 2013) și digestia asistată cu ultrasunete sunt de asemenea utilizate pentru digestia metalelor grele. HF, HNO₃, HClO₄, HCl, H₂SO₄ și H₂O₂ sunt agenți de digestie utilizați în mod obișnuit. După procesul de digestie, conținutul de metale grele este analizat cantitativ cu instrumente precise de detectare.

Pentru eliberarea elementelor minerale din țesuturile vegetale, oxidarea uscată și oxidarea umedă sunt cele două metode larg adoptate. Factorii critici în procedurile de digestie umedă includ selectarea vasului de digestie, temperatura și controlul acestuia, timpul, amestecul de digestie și volumul final. Selectarea unui vas de digestie depinde de elementele de interes și de sursa de căldură. Timpul și temperatura sunt interdependente și depind de amestecul de digestie. Oxidarea umedă utilizează acizi oxidanți, cum ar fi HNO₃-H₂SO₄-HClO₄ (amestec tri-acid) sau HNO₃-HClO₄ (di-acid). Utilizarea HClO₄ evită pierderile de volatilizare ale P, K și S și asigură o soluție clară, în timp ce H₂SO₄ ajută la finalizarea oxidării [16].

Bibliografie:

1. Sima Bargrizana , Ronald J. Smernika , Rob W. Fitzpatrickb , Luke M. Mosleyb, *The application of a spectrophotometric method to determine pH in acidic (pH < 5) soils*, Talanta, Vol. 186, Pages 421–426, 2018
2. Thomas Drobnik, Lucie Greiner, Armin Keller, Adrienne Grêt-Regamey, *Soil quality indicators – From soil functions to ecosystem services*, Ecological Indicators, Vol. 94, Part 1, Pages 151-169, 2018,
3. Krishna Kumar Yadav, Neha Gupta, Amit Kumar, Lisa M. Reece, Neeraja Singh, Shahabaldin Rezania, Shakeel Ahmad Khan, *Mechanistic understanding and holistic approach of phytoremediation: A review on application and future prospects* , Ecological Engineering, Vol. 120, Pages 274-298, 2018
4. Fenfen Zhang, Li Li, Yaping Ding, Yaping Wang, *Application of Functionalized ZnSe Nanoparticles to Determinate Heavy Metal Ions*, Journal of Fluorescence, Vol. 20, pages 837–842, 2010
5. Sam Azimi, Philippe Cambier, Isabelle Lecuyer, Daniel Thevenot, *Heavy metal determination in atmospheric deposition and other fluxes in northern France agrosystem*, Water, Air, and Soil Pollution, Vol. 157, pages 295–313, 2004
6. Vasileios Antoniadis, Efi Levizou, Sabry M. Shaheen,, Yong Sik Okc, Abin Sebastian, Christel Baum, Majeti N.V. Prasad, Walter W. Wenzel, Jörg Rinklebe, *Trace elements in the soil-plant interface: Phytoavailability, translocation, and phytoremediation–A review*, Earth-Science Reviews, Vol. 171 pages 621–645, 2017
7. Biao Song, Guangming Zeng, Jilai Gong, Jie Liang, Piao Xu, Zhifeng Liu, Yi Zhang, Chen Zhang, Min Cheng, Yang Liu, Shujing Ye, Huan Yi, Xiaoya Ren, *Evaluation methods for assessing effectiveness of in situ remediation of soil and sediment contaminated with organic pollutants and heavy metals*, Environment International Vol. 105, pages 43–55, 2017
8. Khalid A. Alaboudi, Berhan Ahmed, Graham Brodie, *Phytoremediation of Pb and Cd contaminated soils by using sunflower (Helianthus annuus) plant*, Annals of Agricultural Sciences, Vol. 63, pages 123–127, 2018
9. Yan-de Jing, Zhen-li He, Xiao-e Yang, J Zhejiang, *Role of soil rhizobacteria in phytoremediation of heavy metal contaminated soils*, Univ Sci B., Vol.8, pages 192–207, 2007

10. A. Korre, *Statistical and spatial assessment of soil heavy metal contamination in areas of poorly recorded, complex sources of pollution*, Stochastic Environmental Research and Risk Assessment, Vol. 13, pages 260-287, 1999
11. Valérie Page, Laure Weisskopf, Urs Feller, *Heavy metals in white lupin: uptake, root-to-shoot transfer and redistribution within the plant*, New Phytologist, Vol.171, Pages 329-341, 2006
12. M.M. Lasat, *Phytoextraction of metals from contaminated soil: A review of plant/soil/metal interaction and assessment of pertinent agronomic issues*, Journal of Hazardous Substance Research, Vol. 2, pages 1-25, 2000
13. Waqas Zulfiqar, Muhammad Asad Iqbal, Mehwish Khalid Butt, *Pb²⁺ ions mobility perturbation by iron particles during electrokinetic remediation of contaminated soil*, Chemosphere, Vol. 169, pages 257-261, 2017
14. Vimla Sheoran, Attar Singh Sheoran, Poonam Poonia, *Factors Affecting Phytoextraction: A Review*, Pedosphere 26, Vol. 2, pages 148–166, 2016
15. Malschi Dana, *Tehnologii avansate de bioremediere*, Suport de curs si lucrari practice , 2015
16. George Estefan, Rolf Sommer, John Ryan, *Methods of Soil, Plant, and Water Analysis: A manual for the West Asia and North Africa region*, Third Edition, International Center for Agricultural Research in the dry areas, 2013
17. W. Wu, P. Wu, F. Yang, D. Sun, D. Zhang, Zhou Yi, *Assessment of heavy metal pollution and human health risks in urban soils around an electronics manufacturing facility*, Sci. Total Environ., Vol. 630, pages 53-61, 2018
18. Willscher, S., Mirgorodsky, D., Jablonski, L., Ollivier, D., Merten, D., Büchel, G., *Field scale phytoremediation experiments on a heavy metal and uranium contaminated site, and further utilization of the plant residues*, Hydrometallurgy 131-132, pages 46–53, 2013.
19. Wang, A.S., Angle, J.S., Chaney, R.L., Delorme, T.A., Reeves, R.D., 2006. Soil pH effects on uptake of Cd and Zn by *Thlaspi caerulescens*. Plant Soil 281, 325–337.
20. Zhou, H., Zhou, X., Zeng, M., Liao, B.H., Liu, L., Yang, W.T., Wu, Y.M., Qiu, Q.Y., Wang, Y.J., 2014. Effects of combined amendments on heavy metal accumulation in rice (*Oryza sativa* L.) planted on contaminated paddy soil. Ecotoxicol. Environ. Saf. 101, 226–232.
21. Sheoran, V., Sheoran, A.S., Poonia, P., *Factors affecting phytoextraction: a review*, Pedosphere 26, pages 148–166, 2016

22. Zeng, F., Ali, S., Zhang, H., Ouyang, Y., Qiu, B., Wu, F., Zhang, G., *The influence of pH and organic matter content in paddy soil on heavy metal availability and their uptake by rice plants*. Environ. Pollut. Vol. 159, pages 84–91, 2011
23. Fritioff, A., Kautsky, L., Greger, M., *Influence of temperature and salinity on heavy metal uptake by submersed plants*, Environ. Pollut. Vol. 133, pages 265–274, 2005
24. Bhargava, A., Carmona, F.F., Bhargava, M., Srivastava, S., *Approaches for enhanced phytoextraction of heavy metals*, J. Environ. Manage. Vol. 105, pages 103–120, 2012
25. Sinha, R.K., Herat, S., Tandon, P., Singh, S.N., Tripathi, R.D., *Phytoremediation: role of plants in contaminated site management*, Environmental Bioremediation Technologies. Springer, Berlin, pages 315–330, 2007
26. Tangahu, B.V., Abdullah, S.R.S., Basri, H., Idris, M., Anuar, N., Mukhlisin, M., *A review on heavy metals (As, Pb, and Hg) up-take by plants through phytoremediation*, Int. J. Chem. Eng. Pages 1–31, 2011

Director de proiect,

Prof.univ.dr.ing. Ecaterina Andronescu

Doctorand Chimist,

Oana Ionela Ungureanu

