

Academia Oamenilor de Știință din România (AOȘR)
Str. Ilfov nr.3, Sector 5, București

Proiect de cercetare pe anul 2019:

Titlu: „*Aproximări și alte aplicații ale matematicii în fizică și inginerie*”,
Coordonator științific proiect: MT prof.univ.dr. Doru-Sabin DELION

Temă de cercetare în cadrul proiectului: *Tehnici atomice și nucleare aplicate în studiul factorilor poluanți (ex.metale grele) ai mediului înconjurător, în corelație cu tehnica de biomonitorizare.*

Responsabil temă: dr. Elena Daniela CHELĂRESCU

Termen final de realizare: 30 noiembrie 2019

Etapa finală: Aplicații ale Spectrometriei de Emisie Atomică în varianta Plasmă Cuplată Inductiv cu Spectrometru de Masă (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS) în studiul metalelor grele poluante din probe de soluri de suprafață și a probelor de sedimente din lacurile sărate colectate din Câmpia Română; Distribuția metalelor grele din probele de soluri de suprafață și interpretarea concentrațiilor elementale din probe de sedimente din lacuri sarate.

Termen: 30 noiembrie 2019

Obiective:

- adaptarea, optimizarea și implementarea tehnicilor de înaltă precizie și sensibilitate - atomice și nucleare, pentru analiza elementală (metale grele) a probelor de soluri din zona geografică Dâmbovița și a unor probe de ape de suprafață (lacuri);
- interpretarea statistică a rezultatelor; realizarea distribuției spațiale a concentrațiilor metalelor grele din probe de soluri și din probele de ape (structura sedimentelor din lacurile sărate colectate din Câmpia Română).
- diseminarea rezultatelor prin comunicarea la conferința AOȘR, la conferințe naționale și internaționale și publicarea în reviste cotate ISI.

1. INTRODUCERE

Scopul cercetărilor efectuate în cadrul proiectului sunt axate pe testarea și implementarea tehnicilor atomice și nucleare de înaltă precizie și sensibilitate pentru analiza metalelor grele poluante din mediul înconjurător, tehnici de analiză aplicate în corelație cu tehnica

biomonitorizării folosind bioindicatori : poluarea cu metale grele (Cr, Mn, Fe, Co, Zn, Ni, Cu, As, Se, Cd, Hg si Pb) a solului din diferite zone geografice ale României și poluarea cu metale grele (Cr, Mn, Fe, Co, Zn, Ni, Cu, As, Se, Cd, Hg si Pb) a unor resurse de apă de suprafață (lacuri).

În cadrul proiectului s-a urmărit implementarea metodelor, de înaltă precizie și sensibilitate ridicată, atomice și nucleare, de analiză elementală cum sunt: Spectrometria de absorbție atomică(AAS) și Spectrometria de Emisie Atomică (Atomic Emission Spectrometry-AES) în variantele Plasmă Cuplată Inductiv cu Emisie Atomică (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry-ICP AES) și Plasmă Cuplată Inductiv cu Spectrometru de Masă (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry- ICP MS), în studiul gradului de poluare cu metale grele a solului și a apelor de suprafață (lacuri). Rezultatele vor face parte din etape preliminare pentru dezvoltarea de tehnologii noi, avansate, folosite în monitorizarea poluării cu metale grele (Cr, Mn, Fe, Co, Zn, Ni, Cu, As, Se, Cd, Hg si Pb). Metodele propuse se vor utiliza în rețele de biomonitorizare cu bioindicatori a solurilor și bioindicatori de ape de suprafață (lacuri -sedimente).

2. METODE EXPERIMENTALE

Tehnicile spectrometrice se bazează pe datele furnizate prin transferurile caracteristice de energie între radiații și materie. Ele oferă informații despre natura și concentrația elementelor fie în materiale cristalizate, fie în materiale necristalizate, în orice tip de material. Într-o oarecare măsură, ele oferă informații suplimentare despre legăturile chimice. Transferurile de energie în timpul interacțiunii cu radiațiile de înaltă energie pot fi exprimate în două moduri complementare: modificarea materiei și modificarea radiației, energia totală fiind păstrată. Aceasta are ca rezultat următoarele efecte complementare care sunt exploatabile pentru spectrometrie:

- procesele de excitație-de-excitație ale nivelelor atomice care conduc la emiterea caracteristică a radiațiilor (cum ar fi X-Rays, emisia de electroni);
- procese de absorbție caracteristică,
- Emisia de radiație gamma în metoda de activare a neutronilor și reacțiile nucleare.

Aceste trei tipuri de efecte oferă date care sunt teoretic identice și pot fi utilizate atât în scopuri analitice, conducând astfel la două grupe de tehnici:

- spectrometrie de emisie secundară care include analiza fluorescenței cu raze X (XRF), emisia de particule X_Rays (PIXE),
- spectroscopia de absorbție care include spectrometria de absorbție atomică (AAS);
- spectroscopia de emisie care include plasma cuplată inductiv (ICP), etc.

Datele furnizate prin orice metodă spectrometrică sunt exprimate în termeni de procesare a spectrului care depinde de efectul fizic de bază.

Analiza calitativă ne obligă să identificăm un element dat prin intermediul uneia sau mai multor linii de emisie caracteristice sau liniilor de absorbție. Identificarea elementelor majore este în mare parte simplă. Analiza elementelor minore sau a oligoelementelor este determinată

de sensibilitatea metodei; acesta poate varia într-o gamă largă, în funcție de procesul fizic implicat, de numărul atomic și de caracteristicile instrumentale.

Parametrul principal în analiza calitativă și cantitativă este limita de detecție a elementelor. Pentru o metodă analitică dată, limita de detecție depinde de elementul care trebuie analizat și de specimenul care îl conține. În spectrometria de emisie, un element dat este determinat de numărarea detectorului atunci când spectrometrul este reglat pe o linie caracteristică a elementului. În spectrometria de absorbție, intervalul de energie al numărării spectrului nu este atât de bine definit. În orice caz, măsurarea semnificativă este raportul semnal-zgomot. Scopul aplicării metodelor de analiză cantitativă este de a determina fracțiunea de masă a tuturor elementelor detectabile dintr-o probă. Pentru un element dat, trebuie măsurată intensitatea unei linii de emisie caracteristice asupra efectului caracteristic absorbit. Măsurarea intensității furnizate de un spectrometru depinde de trei tipuri de parametri: parametri fizici care caracterizează natura și concentrația elementului care urmează să fie analizat; parametri fizici datorate oricăror altor elemente din eșantion (efectele matricei); și parametri instrumentali. În raport sunt prezentate rezultatele obținute prin analiza elementelor minore și a oligoelementelor din bioindicatori, utilizând următoarele tehnici de sensibilitate ridicată: spectrometria de absorbție atomică în două variante: în flacără (FAAS) și cu tub de grafit (GFAAS) [1,2,3,9,10,11]; spectrometria de emisie atomică (AES) în două variante; plasmă cuplată inductiv și emisie atomică (ICP-AES) și spectrometria de masă cu plasmă cuplată inductiv (ICP-MS) [2-4,14, 5-8, 11,13,14] . Raportul conține rezultatele analizelor de probe de soluri (substratul) în care se dezvoltă ciuperci sălbatice comestibile și a unor probe de sedimente din lacuri sarate din România.

2.a. Spectrometria de absorbție atomică (AAS): este o metodă spectroanalitică pentru determinarea cantitativă a oligoelementelor utilizând absorbția radiației optice (lumină) de către atomii liberi, în stare gazoasă. AAS se bazează pe legea exponențială Lambert-Beer [1,2,3,10,11]. Legea L-B este respectată cu strictețe doar pentru radiație monocromatică. Intensitatea unui fascicul de radiații transmisă prin proba sub formă de gaz (atomi liberi) scade exponențial cu grosimea stratului de substanță. AAS se aplică în două variante, cu flacără (FAAS) și cu cuptor de grafit (GFAAS). AAS poate fi utilizat pentru a determina peste 70 de elemente diferite în soluție sau în probe solide (prelucrate în formă lichidă) conținute într-un spectru larg de probe materiale: mediu, industrie, arheologie, biologie etc. Metoda AAS se aplică numai în varianta relativă (se folosesc probe etalon). Nu este o metodă de analiză calitativă (de identificare a elementelor chimice dintr-o probă). Este o metodă de analiză cantitativă, monoelement. Limita de sensibilitate a metodei este în domeniul de concentrații elementale, ppb - ppm.

2.b. Spectrometria de emisie atomică (AES) se aplică în două variante: Plasma cuplată inductiv și spectrometrie cu emisie atomică (ICP-AES) și Plasma cuplată inductiv și spectrometru de masă (ICP-MS). Spectrometria de emisie atomică (AES) [5-7] este o metodă de analiză chimică care utilizează intensitatea luminii emise de o flacără, plasmă, arc sau scânteie la o anumită lungime de undă pentru a determina numărul de atomi dintr-o anumită

probă materială (concentrația unui element dintr-o probă) [3]. Lungimea de undă a liniei spectrale emisă de atomi dă identitatea elementului, în timp ce intensitatea luminii emise este proporțională cu numărul de atomi ai elementului chimic identificat. Este o tehnică de analiză calitativă (identificarea elementelor din eșantion) cât și o metodă de analiză cantitativă (determinarea concentrațiilor de elemente în eșantion). Este o metodă de analiză multi-element de sensibilitate ridicată. Limitele de detecție pentru majoritatea elementelor determinate se încadrează în domeniul concentrațiilor (100 ppb - 1ppb).

3. METALE GRELE: SURSE ȘI EFECTE

Metalele grele [5 - 10] sunt emise în mediul înconjurător, în principal, ca urmare a diferitelor procese de ardere și a activităților industriale, cum ar fi prelucrările materialelor metalice și topitoriile. Contribuția diverselor surse din Europa la emisiile metalelor grele sa schimbat în ultimele decenii. Cele mai importante sectoare de emisie includ:

Industria metalelor (Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Zn); Alte industrii prelucratoare și construcții (As, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb); Producția de energie electrică și termică (Cd, Hg, Ni); Transportul rutier (Cu și Sb de la uzura frânelor, Pb, V, Zn din anvelope); Rafinarea petrolului (Ni, V); Îngrășăminte fosfatice în zonele agricole (Cd).

Pe lângă poluarea aerului, metalele grele sunt depozitate pe suprafețe terestre sau de apă și se acumulează ulterior în soluri sau sedimente. Metalele grele sunt persistente în mediu și pot fi bioacumulate în lanțurile alimentare. Depozitarea atmosferică a metalelor are un efect direct asupra contaminării culturilor utilizate pentru consumul uman și animal. În special, legumele cu frunze și culturile furajere pot acumula metale grele. Spălarea legumelor cu frunze înainte de consum reduce considerabil riscul de expunere la om.

4. STUDIUL ACUMULĂRII METALELOR GRELE ÎN SOLUL(SUBSTRATUL) CIUPERCILOR SĂLBATICE COMESTIBILE.

Scopul acestui studiu a fost de a determina conținutul de metale grele din substratul (solul) ciupercilor sălbatiche comestibile, *Lycoperdon Perlatum* și *Pleurotus Ostreatus* și ciupercile propriu-zise, probe colectate la diferite distanțe de topitorul metalic (Combinatul de Oțeluri) din județul Dâmbovița, România. Concentrațiile de Mn, Fe, Cu și Zn din eșantioane au fost determinate prin spectrometrie de absorbție atomică (AAS) iar concentrațiile de Cr, Ni, Se, Cd și Pb au fost determinate prin spectrometrie de emisie atomică (ICP-MS). S-a calculat coeficientul de acumulare a metalelor grele pentru toate probele de ciuperci analizate și s-a observat o acumulare mai mare de Fe, Cu și Zn din substrat. În plus, a fost observată o acumulare mare a Pb în ciupercile care se dezvoltă în apropierea topitoriei metalice. Determinarea concentrației de metale grele în corpurile fructifere ale ciupercilor este esențială în studiile de utilizare sub formă de alimente. Diferite metale grele sunt toxice (As, Cd, Ni și Hg) dar multe elemente sunt esențiale pentru metabolismul uman (Fe, Zn, Mn, Cu, Cr și Se).

Speciile tinere de ciuperci *Lycoperdon Perlatum* și *Pleurotus Ostreatus* au fost colectate din zone forestiere ușoare din județul Dâmbovița, la diferite distanțe (0,5 km, 4,5 km respectiv 10,5 km) de topitorul metalic, în aceeași direcție de vânt. Din același punct de colectare s-au prelevat 5 probe din corpurile tinere de fructe din ciuperci și substratul lor. Substratul din *Pleurotus ostreatus* a fost colectat de pe coaja de plop, cu un pH cuprins între 7,35-7,50 iar *Lycoperdon perlatum* a fost prelevat din sol, cu un pH cuprins între 6,35-7,60.

Pregătirea probelor: Două grame din fiecare dintre cele 5 probe prelevate la distanțe diferite de topitorul metalic din județul Dambovita, România, au fost prelucrate chimic, sub formă de soluție lichidă. Probele uscate au fost digerate într-o soluție acidă folosind un sistem de digestie cu microunde Berghof MWS-2. Probele fungice uscate (500 mg) au fost introduse în vasele de digestie împreună cu 3 ml de acid azotic și 5 ml de peroxid de hidrogen. După timpul de digestie (40 min), vasele s-au răcit la temperatura camerei (aproximativ 30 de minute). Volumul soluției limpede a fost făcut până la 50 ml pentru fiecare probă folosind apă deionizată. Substanțele solide uscate (500 mg) au fost introduse în vasele de digestie împreună cu 3 ml acid azotic și 9 ml acid clorhidric (aqua regia). Concentrațiile de Cr, Ni, Se, Cd și Pb în probe au fost determinate prin spectrometrie de absorbție atomică utilizând spectrometrul AVANTA GBC cu lămpi cu catod și flacără. Determinarea concentrațiilor elementale în probele de ciuperci și substratul lor au fost efectuate utilizând metoda curbei de calibrare în funcție de concentrația absorbantului. Au fost preparate mai multe soluții standard de diferite concentrații cunoscute, iar concentrația elementală în proba necunoscută a fost determinată prin extrapolare din curba de calibrare. Toate concentrațiile de probe au fost raportate în mg/ kg de substanță uscată.

Rezultate și discuții: Concentrațiile de Mn, Fe, Cu, Zn, Cr, Ni, Se, Cd și Pb, au fost determinate prin spectrometria AAS.

Conținutul de metale grele din corpurile fructifere din *Pleurotus ostreatus* este cuprins în intervalele: 1,08-1,81, 11,8-12,4, 284-387, 1,29-1,85, 10,2-12,5, 37,9-41,3, 2,57-2,79 și 0,87-0,95 mg/ kg dw. pentru Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Se și Cd. În fructul *Pleurotus ostreatus* a fost detectat Pb, doar în proba colectată în apropierea topitoriei metalice [12].

Conținutul de metale grele din corpurile fructifere din *Lycoperdon perlatum* este cuprins în intervalele: 1,87-1,94, 12,6-13,9, 623-782, 1,83-1,96, 10,2-11,8, 127-134, 14,2-15,4, 1,58-1,73 și 0,71-3,47 mg/ kg d.w. pentru Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Se, Cd și Pb [12].

Valorile deviației standard relativă (RSD), mai puțin de 10%, cu excepția rezultatelor pentru Fe, indică o măsurare cantitativă precisă în această lucrare. Deviația standard relativă de aproximativ 13% pentru Fe este datorită interferenței liniilor razelor X de Mn și Fe.

O mare atenție a fost acordată conținutului de Cd și Pb din ciupercile analizate, deoarece aceste elemente sunt elemente toxice incluse în normele de igienă privind siguranța alimentelor. Cel mai mare conținut de Cd determinat a fost de 1,73 mg/kg în *Perlatum Lycoperdon* colectat în vecinătatea topitoriei metalice. Cel mai mare conținut de Pb a fost de 3,47 mg/kg, în *Lycoperdon perlatum* colectat în vecinătatea topitoriei metalice. În comparație cu alte studii, nivelurile de Cd determinate în *Pleurotus ostreatus* și *Lycoperdon perlatum*

sunt în concordanță cu valorile din literatură. Concentrațiile de Pb din studiile anterioare au fost între 0,1 și 40 mg/kg [12,14].

În speciile de ciuperci analizate are loc acumularea de metale grele. Coeficientul de acumulare a metalelor grele a fost calculat folosind relația: $K_a = C_m/C_s$, unde C_m este concentrația de metale grele în ciuperci și C_s este concentrația de metale grele în substratul (sol) ciupercilor.

În tabelele 1 și 2 sunt dați coeficienții de acumulare pentru Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Se, Cd și respectiv Pb, determinate în probele de ciuperci analizate.

Tabelul 1. K_a - coeficient de acumulare a metalelor grele în ciuperca *Pleurotus ostreatus*

Distanța până la topitoria metalică (km)	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Se	Cd	Pb
0.5	0.53	0.42	0.95	0.52	0.82	1.01	0.62	0.42	0.12
4.5	0.53	0.41	0.91	0.47	0.89	1.03	0.50	0.41	0.00
10.5	0.39	0.42	0.93	0.48	0.81	1.07	0.58	0.41	0.00

Tabelul 2. K_a - coeficient de acumulare a metalelor grele în ciuperca *Lycoperdon perlatum*

Distanța până la la topitoria metalică	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Se	Cd	Pb
0.5	0.10	0.08	0.12	0.20	0.44	1.78	0.74	0.31	0.28
4.5	0.16	0.09	0.12	0.22	0.49	2.01	0.68	0.35	0.15
10.5	0.16	0.09	0.14	0.22	0.55	1.74	0.75	0.57	0.14

Dependențele coeficienților de acumulare a Fe și Pb de distanța de la topitoria de metal sunt prezentate în figura 1.

Coeficienții de acumulare de Fe și Pb sunt mai mari în interiorul ambelor specii din apropierea topitoriei metalice.

Coefficienții de acumulare de Zn și Pb sunt mai mari în *Lycoperdon perlatum* comparativ cu speciile *Pleurotus ostreatus* și valorile lor sunt cuprinse între 1,01-1,07 și 0,14-0,28. În concluzie, specia *Lycoperdon perlatum* este un bun acumulator pentru Zn și Pb.

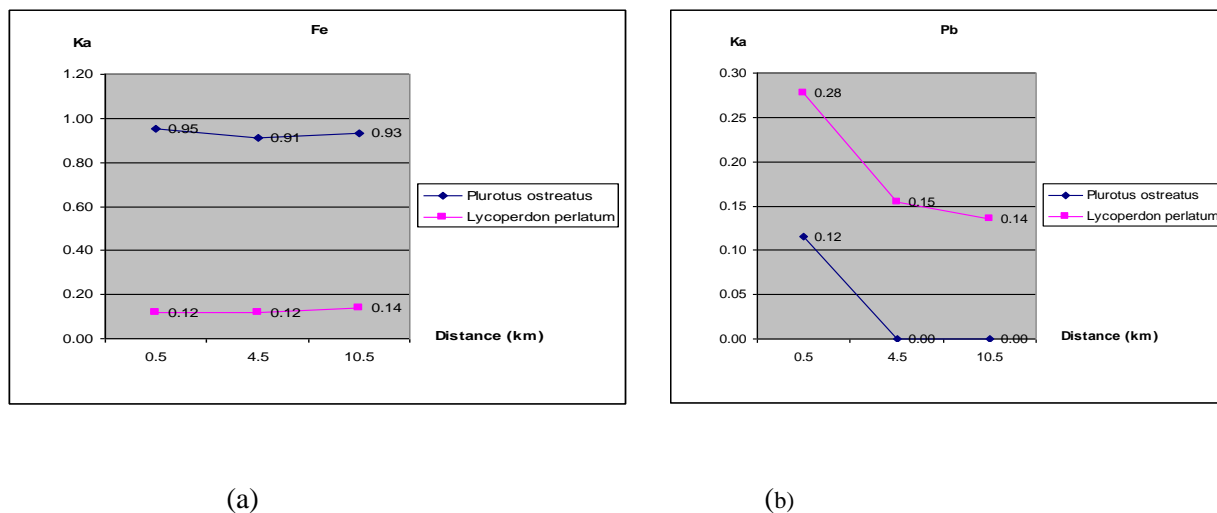


Figura 1. Dependența coeficienților de acumulare a metalelor grele analizate la distanță de topitoria metalică: (a) - pentru Fe; (b) pentru Pb.

Concentrațiile metalelor grele obținute în acest studiu în ciuperci și în substratul lor au fost comparate cu nivelul maxim admis pentru anumiți contaminanți din produsele alimentare, stabiliți de Comisia Uniunii Europene (Regulamentul (CE) nr. 466/2001 al Comisiei). Nivelul maxim admis pentru Cd și Pb este în jur de 2 - 3 mg/kg greutate corporală, în ciupercile cultivate. Rezultatele noastre arată că numai probele de *Lycoperdon perlatum* colectate în vecinătatea cuptorului metalic au avut o concentrație de Pb mai mare decât limitele europene maxim admise.

Combinarea a două tehnici diferite, AAS și ICP-MS, a fost potrivită pentru această analiză. Tehnica ICP-MS permite determinarea simultană a tuturor elementelor prezente în probe, necesită prepararea chimică a probei dar care nu introduce erori mari în determinare. Limita de detecție fiind de ordinul ppt face ca incertitudinea în determinare să fie foarte mică. Elementele care au o concentrație de ordinul 10 mg/kg au fost studiate prin tehnica AAS. Ciupercile studiate: *Lycoperdon perlatum* și *Pleurotus ostreatus* conțin și minerale necesare în dieta umană (Fe, Zn, Mn, Cu, Cr și Se) și elemente toxice (Cd, Ni și Pb). Nivelul elementelor toxice a fost mai mic decât cel al mineralelor. Trebuie să subliniem că rezultatele obținute în această cercetare sunt primele raportate în literatura de specialitate pentru ciupercile comestibile cultivate în sălbăticie, colectate din județul Dâmbovița, România.

Aceste informații pot fi extrem de importante, având în vedere că ciupercile analizate sunt ciuperci comune, colectate de oameni pentru consum.

5. CONCENTAȚIILE METALELOR GRELE ÎN SEDIMENTE COLECTATE DIN LACURILE SĂRATE DIN CÂMPIA ROMÂNĂ: DETERMINAREA ȘI INTERPRETAREA LOR.

Acest studiu este axat pe determinarea compoziției elementale și structura morfologică a unor probe de sedimente colectate din lacurile sărate din Câmpia Română, în vederea elucidării originii și evoluției lor. A fost ales pentru cercetare lacul Movila Miresii deoarece este situat în regiunea endorică cu alimentare cu apă din subteran. Este un lac cu grad de mineralizare puternic variabil (de exemplu, 138 g / L în 1933 până la 300 g / L în 1960, apoi a scăzut la 76,5 g / L în 1970 și în prezent are valoarea medie de 150 g / L). Lacul reflectă cu exactitate condițiile climatice cu caracter puternic de ariditate din Câmpia Română [16, 17]. Flora lacului este reprezentată de plante cu organizare simplă, cum ar fi bacterii, cianofice, diatomee, care susțin salinitatea ridicată. Morfologia și compoziția chimică a sedimentelor este puternic influențată de zona sursei, transportul și intemperiiile de depozitare. Un punct de început pentru stabilirea originii lacului Movila Miresii, este efectuarea unei investigații complexe a sedimentelor folosind mai multe tehnici analitice complementare, cum ar fi: Microscopie Electronică cu Scanare cuplată cu spectroscopia razelor X cu dispersie după energie: (SEM-EDS), Spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier (ATR-FTIR) și Spectrometria de Emisie Atomică- Plasmă cuplată Inductiv și Spectrometru de Masă (ICP-MS). Probele de sedimente au fost colectate în principal din lacul Movila Miresii în august 2017. Eșantionarea volumetrică a fost realizată continuu pentru profilele compozite cu rezoluție de 1 cm.

Distribuția elementelor pe suprafața eșantioanelor și determinarea compoziției chimice, precum și morfologia suprafeței sedimentelor a fost efectuată prin microscopie electronică cu scanare cuplată cu spectroscopia cu dispersie în energie (EDS).

Informațiile prezintă un interes deosebit pentru studii paleolimnologice deoarece sedimentele lacurilor sunt compuse în mod obișnuit dintr-un amestec de diverși compuși organici și minerogeni originari din fosilizarea țesuturilor și scheletele organismelor acvatice și din eroziunea solurilor lacului.

Analiza conținutului elemental și cuantificarea lor, incluzând Pb, Cu, Zn, Mn, Cd, Fe, Cr, Al și Ni, în probe mineralizate lichide, au fost efectuate prin ICP-MS folosind dispozitivul iCAP™ Qc (Thermo Fisher Scientific, SUA). Tehnica cuantificării a fost efectuată printr-o procedură standard. Curbele de calibrare a concentrațiilor metalelor au arătat o liniaritate bună pe intervalul de concentrație (0,1 până la 10,0 mg/L), cu coeficienții de corelație R_2 în intervalul 0,991 până la 0,999. Curbele analitice pentru fiecare element s-a realizat soluții standard stoc (Merck). Măsurătorile în modul standard au fost efectuate folosind două materiale de referință standard pentru sol (adică NIST SRM 2710a: Montana Soil și SRM 2702: Inorganics in Marine Sediment). A fost determinată o deviație standard relativă mai puțin de 10%. Datele au fost exprimate în mg / g de greutate uscată (greutate). S-a determinat

indicele de geoacumulare I_{geo} pentru metalele conținute în sedimente (tab.1) definit astfel [18] :

$$I_{geo} = \log_2 C_n / 1.5 B_n, \text{ unde:}$$

C_n este concentrația măsurată a elementului (n) din sediment; B_n este concentrația șistului (rocă sedimentată moale, fin stratificată, care s-a format din noroi consolidat sau argilă și poate fi împărțită ușor în plăci fragile) mediu a elementului (n).

Analiza metalelor grele a fost realizată doar pentru metale antropice țintă (de exemplu, Pb, Cu, Zn, Mn, Cd, Fe, Cr, Al și Ni) folosind tehnica spectrometrică de analiză; plasmă cuplată inductiv și spectrometrul de masă (ICP-MS), rezultatele sunt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1. Valorile minime, maxime, medii și RSD (deviația standard relativă) ale (Pb, Cu, Cd, Ni, Cr, Mn, Zn) în mg/kg d.w., în afara de Fe și Al care sunt date în %. Indexul de geoacumulare, I_{geo} și clasificarea după Muller [16, 17].

	Pb	Cu	Cd	Ni	Cr	Mn	Zn	Fe	Al
Minim	4.05	8.15	0.08	14.00	8.04	123	100	1.48	4.03
Maxim	8.66	18.21	0.39	44.78	31.28	697	305	3.37	6.85
Media	5.22	13.56	0.23	28.01	16.60	367	163	2.03	5.28
RSD	0.38	1.45	0.01	2.65	1.56	4.21	2.91	0.17	1.08
I_{geo}									
	Pb	Cu	Cd	Ni	Cr	Mn	Zn	Fe	Al
Minim	0.017	0.008	-5.896	0.011	0.022	0.001	0.027	0.00014	0.00012
Maxim	0.026	0.011	-2.209	0.016	0.037	0.001	0.033	0.00015	0.00013
Media	0.021	0.010	-3.850	0.014	0.029	0.001	0.029	0.00015	0.00012
I_{geo} Class	0 - 1								
Descrierea calității sedimentului: necontaminat și moderat contaminat									

Din tabelul 1 rezultă că, nivelurile unor metale grele (Ni, Cr, Zn, Pb) în probele de sedimente din lacul Movila Miresii sunt moderate ceea ce indică doar o ușoară poluare antropică peste timp. Valorile calculate ale I_{geo} sugerează că sedimentele conțin Zn, Cr, Pb, Ni la un nivel scăzut către moderat. Conform scării Muller [19], sedimentele colectate din lacul Movila Miresii s-au dovedit a fi în clasa 1 (necontaminat până la moderat contaminat). Valorile I_{geo} ale Cd scad la zero, fără efecte de poluare. Din valorile medii ale I_{geo} pentru sedimentele măsurate a rezultat o intensificare (îmbogățire) a metalelor în următoarea ordine:

$Cd < Mn < Cu < Ni < Pb < Zn < Cr$. Prezența Cr, Zn, Pb și Ni în probele de sedimente pot fi datorate diferitelor activități antropice de-a lungul anilor.

Pornind de la datele ICP-MS, au fost trasate graficele de corelație dintre elementele conținute în probele de sediment colectate. Din fig.2 rezultă că valorile concentrațiilor de Zn, Pb și Cd nu sunt semnificativ diferite luând în considerare intervalele de concentrație.(Tabelul 1).

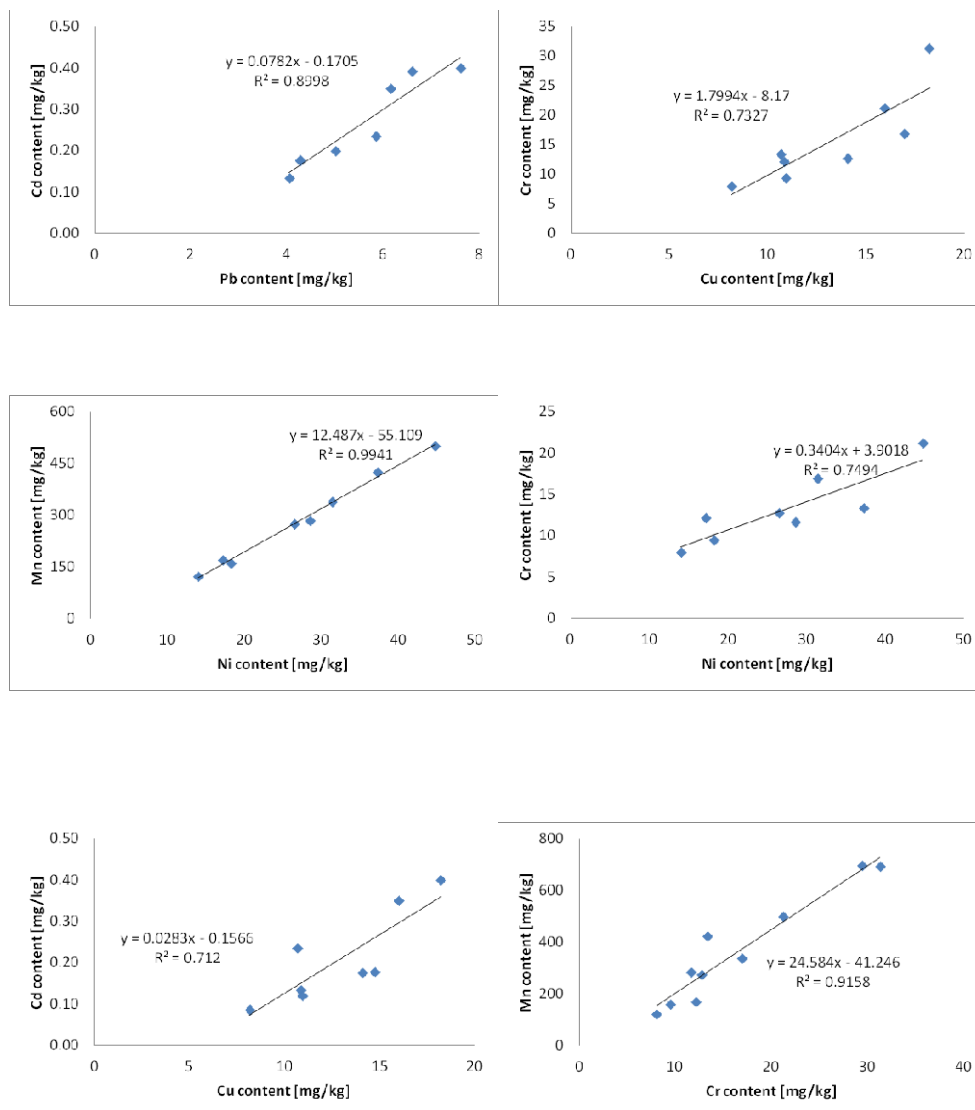


Fig.2. Corelația liniară între concentrațiile elementelor (Cd, Pb), (Cr,Cu),(Mn,Ni),(Cr,Ni),(Cd,Cu) și (Mn,Cr).

Manifestările geochimice ale Fe și Pb, precum și Fe și Ni sau Zn și Pb sunt cunoscute a fi similare în majoritatea proceselor naturale. Acest lucru ar putea sugera intervenție antropică minimă. Din considerente similare, nivelurile de Cr și Ni sunt semnificativ mai mari în proba de sediment izolat.

Cercetările efectuate reprezintă un punct de plecare în stabilirea originii și evoluției lacului sărat Movila Miresii din câmpia Română iar rezultatele obținute justifică continuarea investigațiilor atât pentru stabilirea originii și evoluției lacului sărat Movila Miresii cât și a celorlalte lacuri de aceeași natură din câmpia Română.

BIBLIOGRAFIE

- [1]. Koirtyohann, S. R. (1991). "A History Of Atomic Absorption Spectrometry". *Analytical Chemistry*. 63 (21):1024A-1031A. doi:10.1021/ac00021a716. ISSN 0003-2700.
- [2]. L'vov, Boris (1990). [Recent advances in absolute analysis by graphite furnace atomic absorption spectrometry](#). *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 45. pp. 633–655. [Bibcode:1990 AcSpe.45..633L](#). doi:10.1016/0584-8547(90)80046-L
- [3]. I.V. Popescu, C. Stihî, Gh. V. Cimpoca, G. Dima, Gh. Vlaicu, A. Gheboianu, I. Bancuța, V. Ghisa, G. State, Environmental samples analysis by Atomic Absorption Spectrometry (AAS) and Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES), *Romanian Journal of Physics*, vol. 54, no. 7-8, (2009).
- [4]. R.W.J.M. Boumas, *ICP Spectroscopy*, John Wiley and Sons (New York, USA, 1987)
- [5]. M. Tatro, *Optical Emission ICP in Environmental Analysis*, *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd. Chichester, ISBN 047197670 9 (1988).
- [6]. Hieftje, Gary; et al. (2006). ["Effect of the plasma operating frequency on the figures of merit of an inductively coupled plasma time-of-flight mass spectrometer"](#). *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 21 (2): 160–167. doi:10.1039/B515719F. Retrieved 5 April 2015.
- [7]. [Diane Beauchemin](#), *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, *Anal. Chem.*, 2010, 82 (12), pp 4786–4810 DOI: 10.1021/ac101187p
- [8] Claudia Stihî, Anca Bancuța, I. V. Popescu, M. Virgolici, V. Cimpoca, M. Gugiu, Gh. Vlaicu, *Air Pollution Studies Using PIXE And ICP Methods*, *IoP Journal of Physics: Conference Series* 41, p. 565–568 (2006).
- [9]. G. State, I. V. Popescu, A. Gheboianu, C. Radulescu, I. D. Dulama, I. Bancuța, R. Stirbescu, *Lichens as biomonitors of heavy metal air pollution in the Targoviste area*, *Journal of Science and Arts*, 1(12), 119-124, 2010.
- [10]. State, Gabriel; Popescu, Ion V.; Radulescu, Cristiana; et al, *Comparative Studies of Metal Air Pollution by Atomic Spectrometry Techniques and Biomonitoring with Moss and Lichens*, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 89(3), pp. 580-586, 2012
- [11]. Ion V. Popescu, Marina Frontasyeva, Claudia Stihî, Gh. V. Cimpoca, Cristiana Radulescu, Anca Gheboianu, Calin Oros, Gh. Vlaicu, Iulian Bancuța, Ioana Daniela Dulama, *Analysis of Cr, Fe, Mn, Ni AND Zn from mosses by NAA, AAS AND ICP-AES methods* *Journal of Science and Arts*, Anul 9 Nr. 2(11), p. 292-299 ISSN 1844-9581, 2009.

- [12]. C.Stihi, C. Radulescu, G.Busuioc, I.V.Popescu, A.Gheboianu, A.Ene, Studies on accumulation of heavy metals from substrate to edible wild mushrooms,Rom. Journ. Phys., Vol. 56, Nos. 1–2, P. 257–264, Bucharest, 2011,
- [13]. Ioana-Daniela Dulama, Cristiana Radulescu, Elena Daniela Chelarescu, Claudia Stihi, Ioan Alin Bucurica, Sofia Teodorescu, Raluca Maria Stirbescu,Ion Valentin Gurgu, Dorin Dacian Let, Nicolae Mihail Stirbescu. Determination of Heavy Metal Contents in Surface Water by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry: A Case Study of Ialomita River, Romania, Romanian Journal of Physics **62**, 807 (2017).
- [14]. Ion V. POPESCU, Gheorghe Valerica CIMPOCA, Claudia STIHI, Cristiana RADULESCU, Elena Daniela CHELARESCU, Ioana Daniela DULAMA, Gabriel DIMA. Atomic and Nuclear Spectrometric Methods with High Sensitivity Applied in the Study of Environmental Pollution with Heavy Metals (synthesis). *Annals of the Academy of Romanian Scientists, Series on Physics and Chemistry*, **2019**.
- [15]Complex investigation of unconsolidated sediments of Romanian plain salt lake. C. Radulescu, I.A. Bucurica, P. Bretcan, E.D. Chelarescu,D. Tanislav, I. D. Dulama, R.M. Stirbescu, S. Teodorescu, Romanian Journal of Physics **64**, 809 (2019)
- [16]Muller G, Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River, Geojournal 2(3):108-118 (1969).
- [17]G. Muller, Umsch. Wiss. Tech., **79**, 778–783 (1979).
- [18]M. Mecozzi, E. Pietrantonio, M. Amici, G. Romanelli, Analyst., **126**, 144–146 (2001).
- [19] I. Renberg, M.L. Brannvall, R. Bindler, O. Emteryd, Sci Total Environ., **292**, 45–54 (2002)

Lucrări publicate cu afiliere la AOȘR

A. Publicații în reviste cotate ISI:

- 1.**E.D. CHELARESCU**, C. Radulescu, C. Stihi, P. Bretcan, D.Tanislav, I.D. Dulama, R.M. Stirbescu, S. Teodorescu, I.A. Bucurica, R. Andrei, C. Morarescu, „*Analysis of elements in lake sediment samples by PIXE spectrometry*”, **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, section B, Beam Interactions with Materials and Atoms (NIM -B) part A**, pg. **58-60**, **2017**.
2. Ioana-Daniela Dulama, Cristiana Radulescu, **Elena Daniela CHELARESCU**, Claudia Stihi, Ioan Alin Bucurica, Sofia Teodorescu, Raluca Maria Stirbescu, Ion Valentin Gurgu, Dorin Dacian: *Determination of heavy metal contents in surface water by Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry: a case study of Ialomita River, Romania*, **Romanian Journal of Physics 62, 807 (2017)****14. Corresponding author:** radulescucristiana@yahoo.com; dana_chelarescu@yahoo.com
3. I. Manea, L. Manea, C. Radulescu, I.D. Dulama S. Teodorescu, R.M. Stirbescu, **E.D. CHELARESCU** , I.A. Bucurica: *Assessment of metals level in several meat products obtained through conventional and traditional methods*, **Rom. Rep. Phys. 69, 4, 711, (2017)**.
4. R.M. Stirbescu, C. Radulescu, C. Stihi, I.D. Dulama, **E.D.CHELARESCU**, I.A. Bucurica, G. Pehoiu, *Spatial distribution of heavy metals in urban soils*, **Romanian Reports in Physics 71, 705(2019)**,**Corresponding author:** radulescucristiana@yahoo.com; dana_chelarescu@yahoo.com
5. C.Radulescu, I.A.Bucurica, P.Bretcan, **E.D. CHELARESCU**, D.Tanislav, I.D.Dulama, R.M.Stirbescu, S.Teodorescu, *Complex Investigation of Unconsolidated Sediments of Romanian Plain Salt Lake*, **Romanian Journal of Physics 64, 809 (2019)**

B. Coautor la lucrări publicate în Annals of the Academy of Romanian Scientists, Physics and Chemical Series.

6. Ion V. Popescu, Claudia Stih, Cristiana Radulescu, Ioana Daniela Dulama, Iulian Bancuta, Anca Gheboianu, Mircea Ignat, Gabriela Telipan, Bogdan Varaticeanu, Gh. Valerică Cimpoa, **Elena Daniela CHELĂRESCU**, *Analysis of ionic impurities in Electrical Rotating Machines insulators by analytical techniques*, **Annals of the Academy of Romanian Scientists, Physics Series ISSN 2066-7191, Volume 5, Number 2/2015**

7. Ion V. POPESCU, Gheorghe Valerica CIMPOCA, Claudia STIHI, Cristiana RADULESCU, **Elena Daniela CHELĂRESCU**, Ioana Daniela DULAMA, Gabriel DIMA, *Atomic and Nuclear Spectrometric Methods with High Sensitivity Applied in the Study of Environmental Pollution with Heavy Metals (synthesis)*. **Annals of the Academy of Romanian Scientists, Series on Physics and Chemistry, vol.4. nr. 1, 2019.**

C. Prezentări la Conferința AOȘR:

8. **Elena-Daniela CHELARESCU**, Claudia Stih, Cristiana Rădulescu, Radu Andrei, Ioana Daniela Dulama; *PIXE (Emisia Razelor X Induse cu Particule Încărcate) aplicată în studiul mediului. Sesiunea științifică de toamnă, Timișoara, 12-14-octombrie 2017*

9. Ion V. POPESCU, Claudia STIHI, Gh. Valerică CIMPOCA, Cristiana RĂDULESCU, Ioana Daniela DULAMĂ, **Elena Daniela CHELĂRESCU**, „*Evaluarea metalelor grele din atmosferă prin tehnici spectrometrice atomice și nucleare*” *Sesiunea științifică de toamnă, Timișoara, 12-14-octombrie 2017.*

10. **Elena-Daniela CHELARESCU**, Claudia STIHI, Cristiana RĂDULESCU, Radu ANDREI, Ioana Daniela Dulama, “PIXE cu fascicul exterior aplicat în studiul metalelor grele din probe de mediu–biindicatori”, *Sesiunea științifică de toamnă, Târgoviște, 21 – 22 sept. 2018.*

11. Ion V. POPESCU, Conf.univ.Claudia STIHI, Cristiana RADULESCU, **Elena-Daniela CHELARESCU**, Ioana-Daniela DULAMA, Gabriel DIMA, „*Metode spectrometrice, atomice și nucleare, de înaltă sensibilitate aplicate în studiul poluării mediului cu metale grele*”. *Conferința Națională Științifică de toamnă a AOSR, Convergerea reală România – Uniunea Europeană “CRUE”, 20 - 21 septembrie 2019, Brașov, Universitatea Transilvania din Brașov.*

Dr. fiz. Elena Daniela Chelărescu