



**UNIVERSITATEA DE ȘTIINȚE AGRICOLE
ȘI MEDICINĂ VETERINARĂ CLUJ-NAPOCA**
FACULTATEA DE AGRICULTURĂ
Școala Doctorală de Științe Agricole Inginerești



Ing. Nicoleta-Adela HIRIȘCĂU (MUNTEAN)

TEZĂ DE DOCTORAT - REZUMAT

**CERCETĂRI PRIVIND INFLUENȚA POLUĂRII
MEDIULUI CU METALE GRELE ȘI HIDROCARBURI
POLICICLICE AROMATICE ASUPRA CALITĂȚII
PRODUCȚIEI UNOR SPECII DE PLANTE CULTIVATE
ÎN TREI LOCAȚII DIN TRANSILVANIA**

Conducător științific:
Prof.dr. Marcel M. DUDA

Cluj-Napoca

2015



ROMÂNIA
 MINISTERUL EDUCAȚIEI ȘI CERCETĂRII ȘTIINȚIFICE
 UNIVERSITATEA DE ȘTIINȚE AGRICOLE ȘI MEDICINĂ VETERINARĂ
 DIN CLUJ-NAPOCA
 Str. Mănăstur Nr.3-5, 400372 Cluj-Napoca, România
 tel.+ 40-264-596.384; fax + 40-264-593.792
 RECTORAT

DECIZIE

Nr. **158** Aprobarea comisiei pentru susținerea tezei de doctorat a d-nei
 Data **17.02.2015** **HIRIȘCĂU G. NICOLETA-ADELA (MUNTEAN)**

Având în vedere **HG 681/2011**, cu privire la numirea comisiilor pentru susținerea tezelor de doctorat, propunerea conducătorului științific, avizul Școlii Doctorale de Științe Agricole Inginerești și avizul Consiliului de Administrație;

Rectorul Universității de Științe Agricole și Medicină Veterinară Cluj-Napoca, în virtutea prerogativelor conferite de Ordinul ministrului educației și cercetării nr. 3075/23.01.2012,

DECIDE

Art. 1. Numirea comisiei pentru susținerea tezei de doctorat a d-nei **HIRIȘCĂU G. NICOLETA-ADELA (MUNTEAN)**, în următoarea componență:

- | | |
|--|------------|
| - Prof. dr. ROXANA VIDICĂN – USAMV Cluj-Napoca | președinte |
| - Prof. dr. MARCEL DUDA – USAMV Cluj-Napoca | cond. șt. |
| - Prof.dr. GHEORGHE DAVID – USAMVB Timișoara | referent |
| - Prof.dr. GEORGETA POP – USAMVB Timișoara | referent |
| - Conf.dr. TANIA MIHĂIESCU – USAMV Cluj-Napoca | referent |

RECTOR
 Prof. dr. Doru Pamfil

CUPRINS

CUPRINS.....	2
INTRODUCERE.....	3
MOTIVAȚIE	5
OBIECTIVELE CERCETĂRILOR.....	7
MATERIALE SI METODE DE CERCETARE`	8
REZULTATELE OBȚINUTE.....	13
CONCLUZII	29
BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ	30
DISEMINAREA REZULTATELOR.....	32

INTRODUCERE

Cercetările realizate în cadrul acestei teze de doctorat au vizat studiul acumulării metalelor grele cupru, cadmiu, plumb și zinc și a celor 16 hidrocarburi policiclice aromatice prioritare în unele specii de plante (grâu, porumb, fasole, cartof, gălbenele și salată). Teza de doctorat este structurată în 5 capitole, însumând un număr de 160 pagini. În elaborarea acesteia au fost utilizate 38 figuri, 74 tabele și 205 referințe bibliografice. Capitolele introductive 1 și 2 conțin argumentația referitoare la importanța plantelor de cultură selectate și la contextul în care se plasează cercetările efectuate. Sunt prezentate date referitoare la poluarea cu metale grele și cu hidrocarburi policiclice aromatice, informații referitoare la caracteristicile acestora, la sursele naturale și antropice, precum și factorii care le influențează biodisponibilitatea.

În capitolul 3 sunt descrise particularitățile zonelor în care au fost amplasate experimentele din punct de vedere al caracteristicilor fizico-geografice și climatice. Capitolul 4 detaliază materialele și metodele utilizate în cercetările realizate, incluzând motivația, obiectivele și activitățile de cercetare. Au fost monitorizate culturile înființate în locații diferite, situate în zone expuse acțiunii poluanților (Șeica Mare și Cluj-Napoca), respectiv într-o zonă-martor nepoluată, situată în câmpul experimental al USAMV Cluj-Napoca din Jucu; cercetările s-au extins pe durata a trei ani, între 2011-2014. Au fost recoltate probe din fiecare specie de plantă ajunsă la stadiul de maturitate din locațiile respective, inclusiv din solurile pe care s-a realizat cultivarea plantelor studiate, iar conținutul de metale grele și de PAH au fost determinate în laborator. Pentru efectuarea determinărilor s-au optimizat și validat procedeele necesare de prelucrare a probelor și parametrii metodelor de analiză instrumentală implicate: spectrofotometria de absorbție atomică și cromatografia de lichide de înaltă performanță. Sunt detaliate în

acest capitol scopul și obiectivele cercetării precum și toate etapele și procedurile utilizate, începând cu prelevare probelor, extracția analiților vizati în vederea determinării PAH și a metalelor grele Pb, Cd, Cu și Zn, până la analiza prin spectrofotometria de absorbție atomică și respectiv cromatografie de lichide de înaltă performanță. Toate activitățile s-au desfășurat conform cerințelor standardelor în vigoare, respectând indicațiile manualelor echipamentelor, datele obținute fiind validate prin respectarea metodologiilor oficiale.

Capitolul 5 include rezultatele obținute, fiecare set de determinări cumulând datele din cei trei ani de cercetări pentru concentrațiile de Pb, Cd, Cu, Zn și PAH. Au fost utilizate atât metode statistice, cât și chemometrice pentru analiza exploratorie, rezultatele fiind comparate cu reglementările standardelor în vigoare și cu datele publicate în alte studii și cercetări cu tematică apropiată.

Teza de doctorat se finalizează cu concluzii generale, recomandări și prezentarea elementelor de originalitate. S-a stabilit că factorii majori care determină contaminarea cu metale grele și cu hidrocarburi policiclice aromatice din plantele studiate sunt: poluarea zonei de cultură, solul și caracteristicile geoclimatice ale zonei de cultură și caracteristicile speciilor. În urma analizei comparative a contaminării cu metale grele a matricilor vegetale studiate s-a evidențiat fitoconcentrarea deosebită pe care o realizează gălbenelele cultivate în Șeica Mare, acestea acumulând în inflorescențe cele mai mari cantități de PAH, plumb și cadmiu; concentrații mari de plumb se regăsesc și în tuberculii de cartof, respectiv în salata cultivate în aceeași locație. Concentrațiile metalelor grele din produsele analizate se corelează cu concentrațiile acestor metale din sol, însă intervin particularități ale plantelor cultivate, gălbenelele, cartofii și salata având capacitatea de a prelua doze mai mari de metale grele din sol. Contaminarea cu PAH afectează în cea mai mare măsură gălbenelele și porumbul, corelându-se mai slab cu nivelul de contaminare a solului pe care sunt cultivate plantele studiate, în mecanismul de contaminare intervenind și depunerile atmosferice, încărcate cu produși de ardere a combustibililor. Concentrațiile reduse de PAH din probele recoltate la Șeica Mare pot fi atribuite lipsei surselor majore de contaminare din zonă; traficul auto din zonă este foarte redus iar activitatea industrială potențial generatoare de PAH lipsește.

O parte din rezultatele originale obținute în perioada studiilor doctorale au fost diseminate astfel: 2 articole în reviste cotate ISI Web of Science, 9 articole publicate ca

prim autor (5 în reviste indexate BDI, 2 în volume ale unor simpozioane naționale și 2 în volume ale unor simpozioane internaționale), 14 articole publicate ca și co-autor (8 în reviste indexate BDI și 6 în volume ale unor simpozioane internaționale); 12 lucrări au fost prezentate sub formă de comunicări orale sau postere la conferințe naționale și internaționale, lista acestora fiind prezentată în Anexe.

MOTIVAȚIE

Cercetările privind expunerea umană la contaminanții prezenți în mediu au cunoscut o dezvoltare accentuată în ultimii ani, paralel cu creșterea interesului consumatorilor pentru produsele ecologice și cu creșterea nivelului de cunoaștere al populației în ceea ce privește efectele nocive ale poluării asupra sănătății. O astfel de expunere poate reprezenta un potențial risc pentru sănătatea umană în special în cazul zonelor urbane și periurbane industrializate, ca urmare a consumului legumelor, fructelor și cerealelor produse pe suprafețele contaminate.

Dintre poluanți, metalele grele au un potențial toxic recunoscut asupra tuturor organismelor vii, fiecare dintre aceste metale fiind periculoase în afara unui anumit domeniu de valori. Animalele, în special erbivorele, le preiau din plantele cu care se hrănesc sau direct din pământul pe care îl ingerează când pasc. Oamenii sunt expuși acțiunii metalelor grele atât prin alimentație, cât și ocupațional. Plantele superioare sunt foarte sensibile la modificările apărute în mediu: contaminarea cu plumb inactivează enzime precum dehidrogenaza sau ureaza, provoacă limitarea absorbției apei și inhibă creșterea plantelor; zincul reduce activitatea biologică din sol, modifică proprietățile fizico-chimice ale acestuia, acționează asupra microorganismelor dereglând procesul de transformare a materiei organice din sol și încetinește procesele fiziologice; cadmiul (prezent adesea în îngrășămintele fosfatice) produce blocarea proceselor microbiologice (KABATA-PENDIAS și MUKHERJEE, 2007).

Poluarea mediului cu PAH și cu metale grele este cauzată de activitatea industrială, transporturi sau de diferite alte activități umane (ex. incinerarea deșeurilor, arderea combustibililor fosili în termocentrale, etc.). Cele două categorii de poluanți vizați în cadrul cercetărilor fac parte din categoria poluanților persistenti (nu pot fi îndepărtați sau distruși din matricile pe care le contaminează), ceea ce duce la bioacumularea lor în organismul plantelor și animalelor, generând riscuri pentru sănătatea publică (GAVRILESCU, 2009; JAWAD, 2010; NADAL și colab., 2008). Consumul de alimente este principala cale de expunere la PAH și metale grele, depășind cu mult ca pondere alte căi de expunere cum ar fi inhalarea și contactul cu pielea; acumularea acestor substanțe în plantele cultivate implică așadar riscuri pentru sănătatea populației (ZHENG și colab., 2007; ZUKOWSKA și colab., 2008).

Unele proceduri de evaluare ale gradului de risc se bazează pe calcule implicând distribuția, transportul și comportamentul contaminanților în sistemul sol-plantă, incluzând caracteristici fizico-chimice ale solului (ex. conținut de materie organică, pH, etc.) pentru a prevedea biodisponibilitatea contaminanților pentru plantele cultivate (GUPTA și colab., 1996; MENCH și colab., 1997; TRAPP și colab., 2007). Studiile efectuate asupra comportamentului metalelor grele și xenobioticelor organice din sol au demonstrat că biodisponibilitatea celor mai multe substanțe din sol pentru organismele vegetale este redusă considerabil prin trecerea timpului, ca urmare a interacțiunii dintre acești contaminanți și constituenții solului și/sau prin încorporare în combinații cu biodisponibilitate redusă (ASHRAF și colab. 2013; McBRIDE, 2013; National Research Council, 2002). Este preferabil așadar ca în locul studiilor realizate cu sol contaminat intenționat în cadrul experimentelor, să se realizeze studii pe soluri supuse unei contaminări reale, istorice.

Toxicitatea recunoscută a unor metale grele (îndeosebi a cadmiului și a plumbului) și a PAH reprezintă motive întemeiate pentru a aprofunda cercetările privind modul în care acești poluanți afectează plantele de cultură cu valoare economică ridicată în condițiile care se regăsesc în condiții obișnuite, respectiv în zone cu poluare istorică, date fiind efectele consumului alimentelor contaminate asupra sănătății oamenilor, mai ales la nivelul populațiilor sensibile (copii, femei însărcinate, vârstnici etc.).

OBIECTIVELE CERCETĂRILOR

Scopul cercetărilor efectuate a fost investigarea capacității plantelor de cultură selectate de a prelua din mediu metale grele și PAH, stabilirea nivelului de contaminare cu acești poluanți și funcție de acesta, elaborarea unor recomandări în ceea ce privește consumul.

Obiectivele cercetărilor au fost:

- determinarea conținutului de metale grele și de hidrocarburi policiclice aromatice din speciile selectate;
- compararea conținutului de metale grele și hidrocarburi policiclice aromatice din câteva specii agricole (grâu, porumb, fasole, cartof, gălbenele și salată) din locații diferite de cultivare și evidențierea influenței poluării mediului cu aceste substanțe asupra calității producției;
- corelarea concentrației de metale grele și hidrocarburi policiclice aromatice din plantele studiate cu cele din solurile în care acestea s-au dezvoltat;
- utilizarea tehnicilor chemometrice pentru clasificarea plantelor studiate funcție de capacitatea de preluare a contaminanților studiați din mediu;
- studiul cineticii de acumulare a plumbului și a cadmiului pe parcursul dezvoltării salatei, în condiții de contaminare controlată cu aceste două metale.

MATERIALE SI METODE DE CERCETARE

Factorii și graduările experimentale

Studiile efectuate au fost realizate folosind o experiență cu următorii factori și graduări:

Factorul A – Specia cultivată:

- a₁ – Grâu de toamnă, soiul Arieșan.
- a₂ – Porumb, hibridul Turda 200.
- a₃ – Fasole, soiul Ardeleana.
- a₄ – Cartof, soiul Roclas.
- a₅ – Gălbenele, cultivarul Cluj 2.
- a₆ – Salată, cultivar de Agrosem

Factorul B – Locația:

- b₁ – Cluj-Napoca, Cartierul Plopiilor, teren particular
- b₂ – Șeica Mare, grădină particulară
- b₃ – Jucu – Câmpul experimental al USAMV Cluj-Napoca, zonă nepoluată.

Factorul C –Anul. Experiențele efectuate pe parcursul a trei ani (2012-2014).

Număr de repetiții: 3.

Metoda de așezare a experiențelor a fost metoda blocurilor, suprafața unei parcele experimentale fiind de 4 mp.

Amplasarea speciilor în câmp s-a realizat în conformitate cu schița din tabelul 1. În anii agricoli 2012-2014 s-a realizat rotația culturilor astfel: grâul a urmat după fasole, aceasta după porumb, acesta după cartof ș.a.m.d., același sens al rotației respectându-se pe toată perioada experimentală, în toate locațiile.

Tabelul 1

Schița experienței

Anul	Specia					
2011-2012	Gălbenele	Salată	Cartof	Porumb	Fasole	Grâu de toamna
2012-2013	Salată	Cartof	Porumb	Fasole	Grâu de toamna	Gălbenele
2013-2014	Cartof	Porumb	Fasole	Grâu de toamna	Gălbenele	Salată

Materialul biologic

Plantele cultivate au fost: *Triticum aestivum* - grâu de toamnă-soiul Arieșan, *Zea mays* - porumb, hibridul Turda 200, *Phaseolus vulgaris* - fasole, soiul Ardeleana, *Solanum tuberosum* - cartof, soiul Roclas, *Calendula officinalis* - gălbenele – cultivarul Cluj 2 și *Lactuca sativa* – salată verde, var.capitata – cultivar de Agrosem. Selecția acestora s-a realizat luând în considerare criteriile ca: frecvența consumului, taxonomie (să reprezinte familii diferite), condiții de expunere (raport suprafață-volum, perioada de creștere), partea care se consumă de la plantă (fructe, semințe, tuberculi, inflorescențe, frunze), soiuri tolerante la boli și dăunători și răspândirea. Pentru experimentul de contaminare controlată am optat pentru salată (*Lactuca sativa L. var.capitata*) ca legumă cu frunze reprezentativă deoarece: (i) este una dintre cele mai consumate legume, pentru frunzele bogate în elemente nutritive, situându-se în topul preferințelor adeptilor dietelor vegetariene; (ii) este consumată de regulă ca atare, crudă; (iii) dintre legume, prezintă cea mai mare capacitate de acumulare a metalelor grele, în special a cadmiului, fără manifestarea simptomelor vizibile ale fitotoxicității; (iv) are un ciclu scurt de viață și se dezvoltă bine în condițiile unor medii controlate (sere, solarii).

Locațiile alese pentru cultură sunt: un teren cu contaminare istorică cu metale grele cauzată de SC Sometra SA Copșa Mica, situat în Șeica Mare, un altul contaminat din surse difuze (circulație auto), situat în mun. Cluj-Napoca și un teren-martor, situat pe dealul din vestul localității Jucu. Solurile nu au fost fertilizate în decursul experimentelor.

Spectrofotometrie de absorbție atomică

Determinările au fost realizate utilizând un spectrofotometru dublu fascicul Shimadzu AA-6300 (Shimadzu Corporation, Japonia), echipat cu: autosampler ASC-6100F, atomizor în flacără și cu cuptor de grafit, lampă de deuteriu pentru corecție de fond și cu lămpi cu catod cavitat pentru elementele studiate. Pentru determinarea cuprului și zincului s-a utilizat metoda SR ISO 8288:2001, iar pentru determinarea cadmiului și plumbului metodele SR EN 14083:2003 și SR EN ISO 15586:2004, cu modificări pentru adecvarea la tipul de matrice analizat. Fiecare determinare s-a realizat în trei repetiții. Pentru calibrare s-au utilizat câte 5 concentrații ale soluțiilor de referință, coeficienții de corelație ai dreptelor de calibrare fiind în domeniul 0.9780-0.9997. Pentru evaluarea gradului de recuperare a metalelor grele din produsele studiate, au fost fortificate o serie de probe cu soluții de concentrații cunoscute ale acestor metale, gradele de recuperare înregistrate fiind: 91.14% pentru Cd, peste 93.52% pentru Pb, 94.92% pentru Cu și 95.02% pentru Zn. Limitele de detecție sunt: 6 mg /kg pentru cupru, 6 mg/ kg pentru zinc, 0.18 μ g /kg pentru plumb și 0.04 μ g/ kg pentru cadmiu

Spectrofotometrie de emisie optică cu plasmă cuplată inductiv

Determinările inițiale de macro și microelemente s-au făcut prin spectrometrie de emisie optică cu plasmă cuplată inductiv folosind un spectrometru Perkin Elmer Optima 5300 DV. Lungimile de undă utilizate pentru fiecare element sunt următoarele: Na - 589,592 nm, Ca - 315,887 nm, Mg - 279,077 nm, K(404,721 nm, Cu - 327,393 nm, Al - 396,153 nm, Cr - 267,716 nm, Fe - 238,204 nm, Mn - 257,610 nm, Ni - 231,604 nm, Pb - 217,00 nm și Zn - 206,200 nm.

Cromatografie de lichide de înaltă performanță

Analiza cromatografică a fost realizată pe un sistem modular Agilent 1100 (Agilent Technologies Inc., Palo Alto, USA), constituit dintr-un degazor, o pompă cuaternară, un injector automat, un termostat de coloane, un detector cu matrice de fotodiode și un detector de fluorescență; separările au fost realizate folosind o coloană Envirosep PP (125 x 4.6 mm), faza mobilă fiind un amestec de acetonitril : apă (45:55 v/v). La un debit de 1.5 ml/ min, utilizând un volum de injecție de 20 μ L, separarea PAH s-a realizat în mai puțin de 30 min (fig.1). La inițializare, setările detectorului de fluorescență au fost: 224 nm pentru excitație, 500 nm pentru emisie. Identitatea picurilor cromatografice a fost stabilită atât prin intermediul timpilor de retenție, cât și prin utilizarea bibliotecii de spectre de referință, pentru confirmarea spectrelor achiziționate de către detectorul cu matrice de fotodiode.

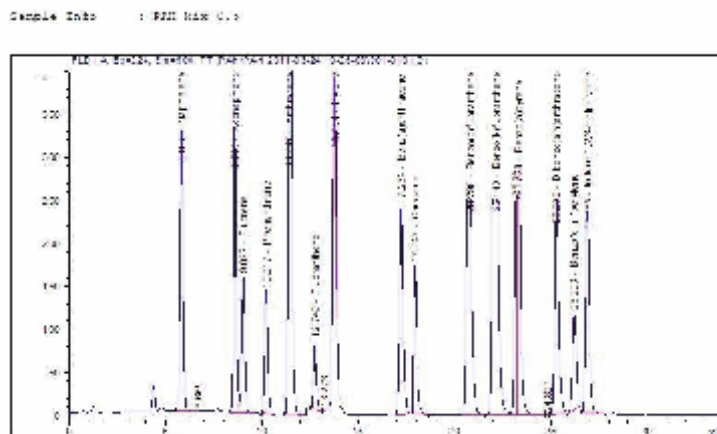


Fig.1. Cromatograma HPLC a amestecului de standarde utilizat pentru calibrarea instrumentului

Analiza cromatografică cantitativă s-a realizat prin metoda standardului extern, utilizând câte 5 concentrații diferite în domeniul 0.01-40 μ g/kg; coeficienții de corelație ai dreptelor de calibrare pentru toate PAH monitorizate fiind peste 0.995. Recuperările au fost stabilite pentru fiecare PAH în parte, utilizând probe fortificate cu cantități cunoscute de PAH; valorile se încadrează în domeniul 87-103%. Limitele de detecție pentru PAH

sunt între 0.0004 $\mu\text{g}/\text{kg}$ pentru benzo(k)fluoranten și 0.0143 $\mu\text{g}/\text{kg}$ pentru naftalină. Rezultatele obținute sunt raportate atât individual, pentru fiecare PAH, cât și cumulativ.

Analiza datelor experimentale

Controlul spectrofotometrului de absorbție atomică, achiziția datelor și analiza primară a datelor spectrale a fost realizată utilizând WizAArd (Shimadzu Corporation, Japonia). Controlul sistemului HPLC, achiziția datelor și prelucrarea primară a datelor cromatografice au fost realizate folosind programul Chemstation 08.03. Matricea datelor cantitative a fost procesată în Microsoft Excel 2003 (Microsoft) pentru calcule statistice (calculul mediei aritmetice, a deviației standard, a coeficientului de corelație Pearson), iar analiza chemometrică a fost realizată în Matlab (Mathworks), aceasta vizând analiza componentului principal și analiza de clusteri (MARTINEZ și colab., 2004). Coeficientul Pearson a fost utilizat pentru caracterizarea corelațiilor dintre concentrațiile de contaminanți măsurate. Setul de date multivariabile constituit din concentrațiile poluanților studiați a fost procesată folosind analiza componentului principal pentru evidențierea unor structuri, fiind completată de analiza de clusteri pentru a grupa probe cu compoziție similară a poluanților studiați (BRERETON, 2003; JOLLIFE, 2002). Rezultatele sunt prezentate în formă grafică: diagrame de scoruri, diagrame biplot, dendrograme.

REZULTATELE OBȚINUTE

Contaminarea cu metale grele

Analiza prin spectroscopie de emisie cu plasmă cuplată inductiv a revelat un profil complex al elementelor conținute de plantele cercetate (figurile 2 și 3), determinat pe de o parte de specie, dar și de caracteristicile solului și de climă.

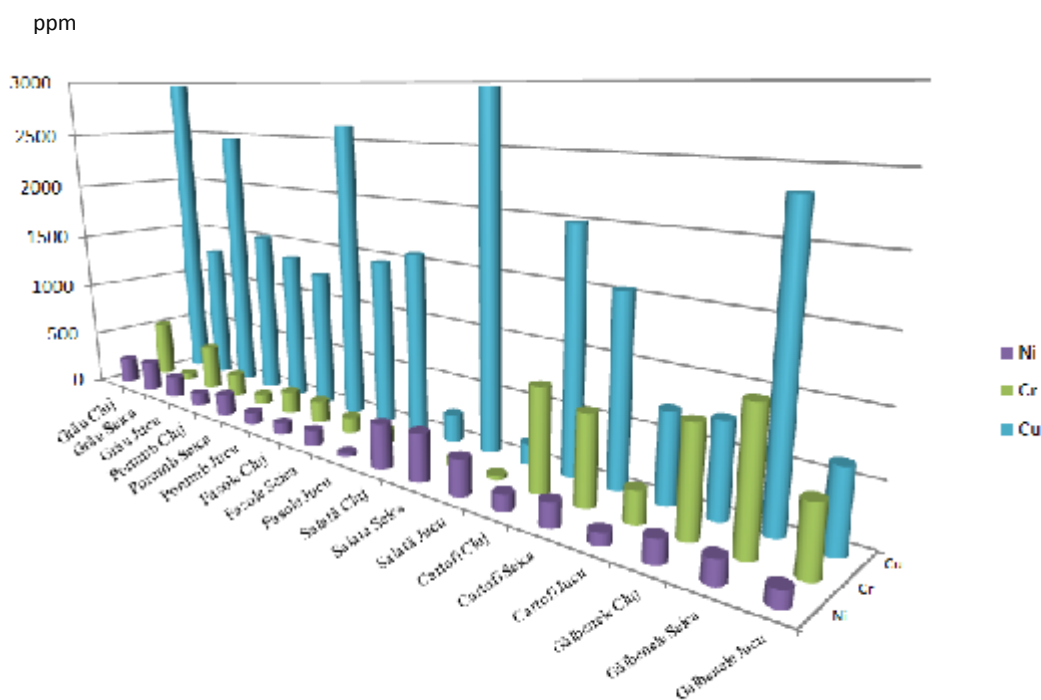


Fig.2. Situația comparativă a conținutului de microelemente în plantele studiate

Contaminarea cu plumb a plantelor studiate este în general redusă, cu excepția salatei, a cartofilor și a gălbenelelor cultivate în Șeica Mare (figura 4), acestea realizând cea mai pronunțată fitoconcentrare a plumbului din sol. Cele trei plante se remarcă și în cazul conținutului de cadmiu (figura 5), acest element regăsindu-se de altfel în

concentrații ceva mai ridicate și în alte plante cultivate în aceeași locație (grâu, porumb și fasole). Dintre plantele de cultură studiate, *Calendula officinalis* prezintă cea mai mare afinitate pentru cadmiu, realizând o fitoconcentrare mai mare decât celelalte plante în toate locațiile în care au fost cultivate. Concentrația de plumb și de cadmiu din produsele analizate se corelează cu concentrația de metale grele din sol, însă intervin particularități ale plantelor cultivate, unele având capacitatea de a prelua doze mai mari de metale grele (gălbenele, cartofi, salată). Toate concentrațiile înregistrate se situează sub limitele impuse de Comunitatea Europeană (***, Commission Regulation nr.1881/2006).

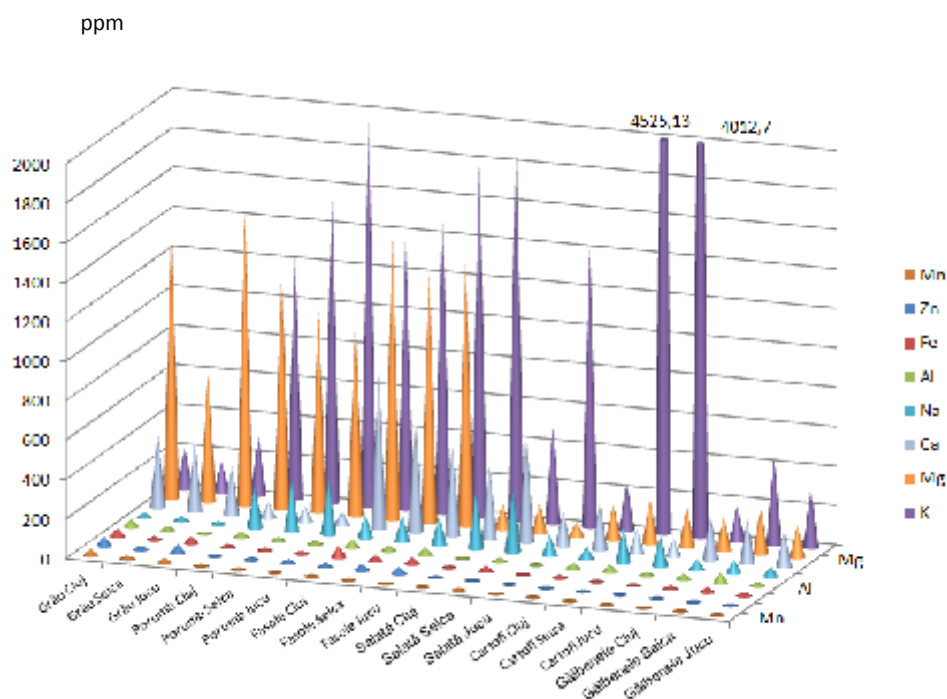


Fig.3. Situația comparativă a conținutului de macroelemente în plantele studiate

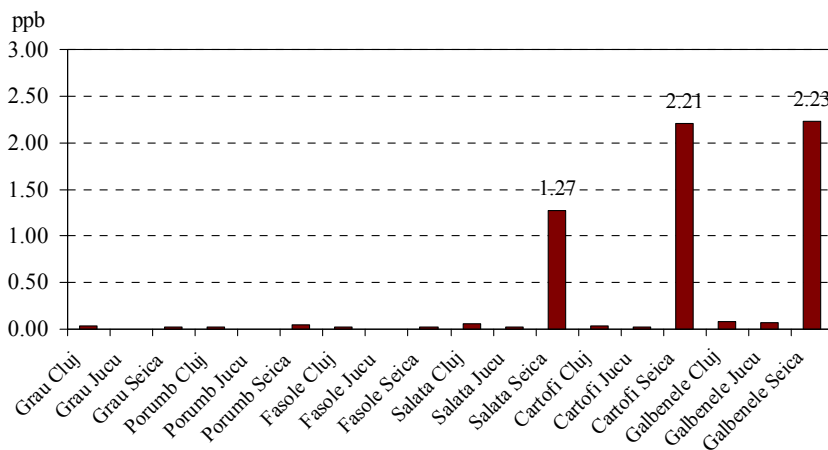


Fig.4. Contaminarea cu plumb a plantelor studiate

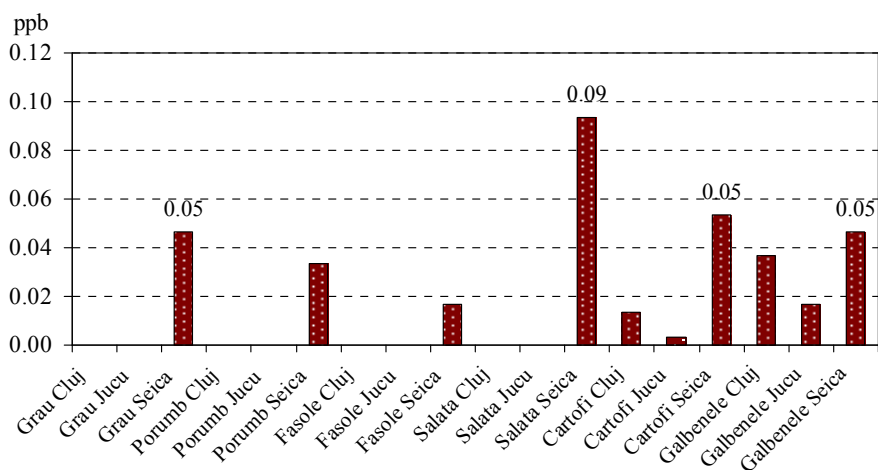


Fig.5. Contaminarea cu cadmiu a plantelor studiate

Conținutul de cupru nu depășește media de 2.71 ppm, înregistrată în cazul salatei cultivate în locația Șeica Mare (fig.6); concentrațiile maxime ale acestui element se regăsesc în plante cultivate în locațiile Cluj-Napoca (grâu, porumb, fasole) și Șeica Mare (gălbenele, salată).

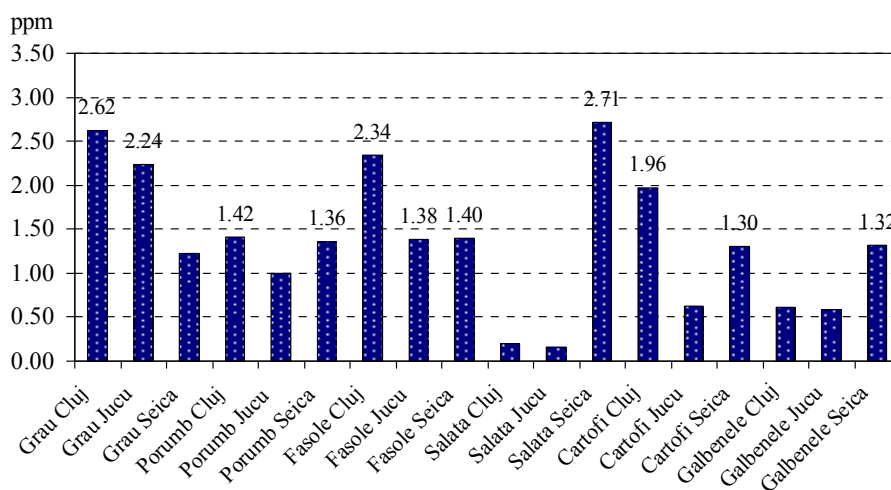


Fig.6. Concentrațiile medii de cupru din plantele studiate

Media concentrațiilor de zinc atinge valori maxime în cazul grâului (43,13 ppm pentru porumbul cultivat în locația Cluj-Napoca), fasolei (39,25 ppm pentru fasolea cultivată în locația Jucu) și porumbului, depășind valorile înregistrate în cazul salatei, a cartofilor și a gălbenelelor (figura 7).

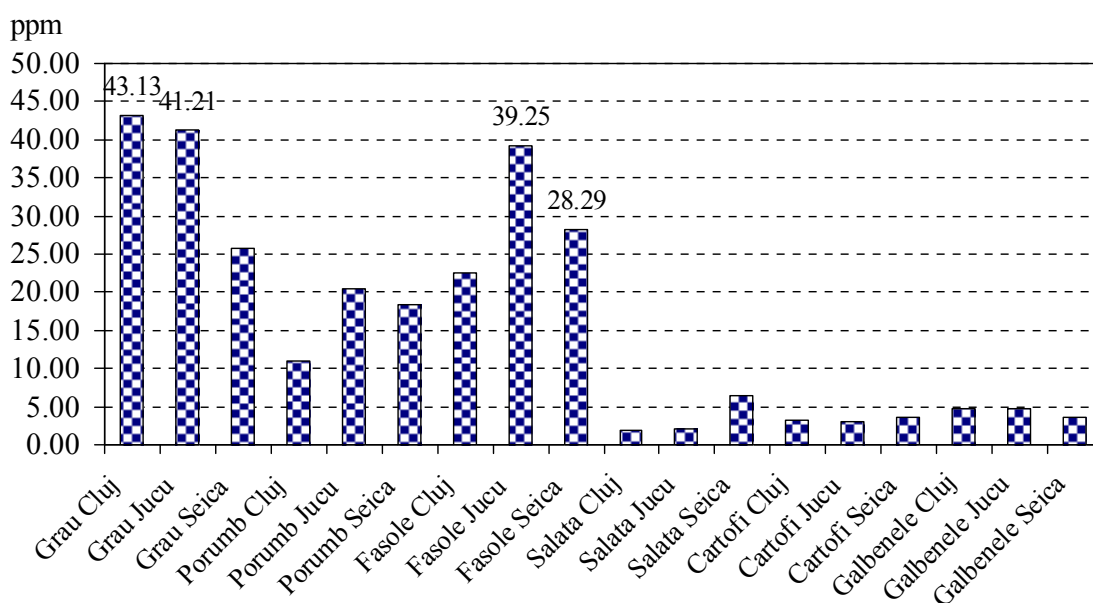


Fig.7 Concentrațiile medii de zinc din plantele studiate

Datele din matricea de corelație obținută pe baza mediei concentrațiilor înregistrate în cei trei ani în locația Cluj Napoca, arată corelații bune (coeficienți de corelație Pearson 0,77) pentru concentrațiile de cadmiu și plumb și respectiv pentru concentrațiile de cupru și de zinc (tabelul 2); s-a stabilit existența unei corelații negative între concentrațiile de cupru și plumb (coeficient de corelație -0,76).

Tabelul 2

Matricea de corelație pentru contaminarea cu metale grele a plantelor din Cluj Napoca

	<i>Pb</i>	<i>Cd</i>	<i>Cu</i>	<i>Zn</i>
<i>Pb</i>	1,00			
<i>Cd</i>	0,77	1,00		
<i>Cu</i>	-0,76	-0,39	1,00	
<i>Zn</i>	-0,48	-0,43	0,77	1,00

Matricea de corelație obținută pe baza mediei concentrațiilor înregistrate în cei trei ani în locația Jucu (tabelul 3), indică o corelație foarte bună pentru concentrațiile de cadmiu și plumb (coeficient de corelație Pearson 0,95), respectiv pentru concentrațiile de cupru și de zinc (coeficient de corelație Pearson 0,92). S-a stabilit existența unor corelații negative între concentrațiile de cupru și plumb (coeficient de corelație -0,54) și respectiv zinc și plumb (coeficient de corelație -0,66).

Tabelul 3

Matricea de corelație pentru contaminarea cu metale grele a plantelor din Jucu

	<i>Pb</i>	<i>Cd</i>	<i>Cu</i>	<i>Zn</i>
<i>Pb</i>	1,00			
<i>Cd</i>	0,95	1,00		
<i>Cu</i>	-0,54	-0,33	1,00	
<i>Zn</i>	-0,66	-0,46	0,92	1,00

În cazul locației Șeica Mare Matricea, matricea de corelație obținută pe baza mediei concentrațiilor înregistrate în cei trei ani, ilustrată în tabelul 4, indică o corelație bună pentru concentrațiile de cupru și cadmiu (coeficient de corelație Pearson 0,81). S-a stabilit existența unor corelații negative: foarte bună între concentrațiile de zinc și plumb (coeficient de corelație -0,93) și medie pentru zinc și cadmiu (coeficient de corelație -0,63).

Tabelul 4

Matricea de corelație pentru contaminarea cu metale grele a plantelor din Șeica Mare

	<i>Pb</i>	<i>Cd</i>	<i>Cu</i>	<i>Zn</i>
<i>Pb</i>	1,00			
<i>Cd</i>	0,45	1,00		
<i>Cu</i>	0,12	0,81	1,00	
<i>Zn</i>	-0,93	-0,63	-0,33	1,00

Analiza componentelor principale (PCA) scoate în evidență strânsa corelație dintre contaminarea plantelor studiate cu cadmiu și plumb; modelul PCA ilustrat în figura 8 a fost realizat cu trei variabile (concentrațiile de cadmiu, plumb și zinc), explicând 89,18% din varianță, în condițiile unui interval de încredere de 95%.

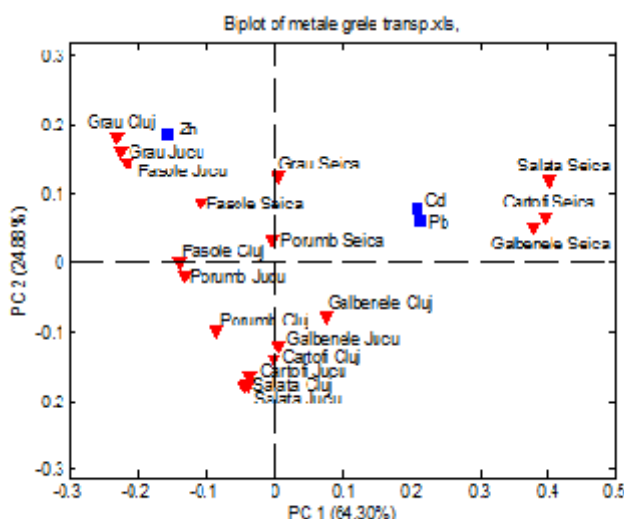


Fig.8. Diagramă biplot pentru PCA a datelor experimentale referitoare la concentrațiile de metale grele din plantele studiate

Analiza de clusteri (figurile 9 și 10) evidențiază 3 clase de plante: 1 – cu conținut mare de zinc (grâul din Cluj și Jucu și fasolea din Jucu); 2 – cu contaminare intermediară și mică cu metale grele (majoritatea probelor); 3 - cu contaminare mare cu cadmiu și plumb (salata, cartofii și gălbenelele din Șeica Mare)..

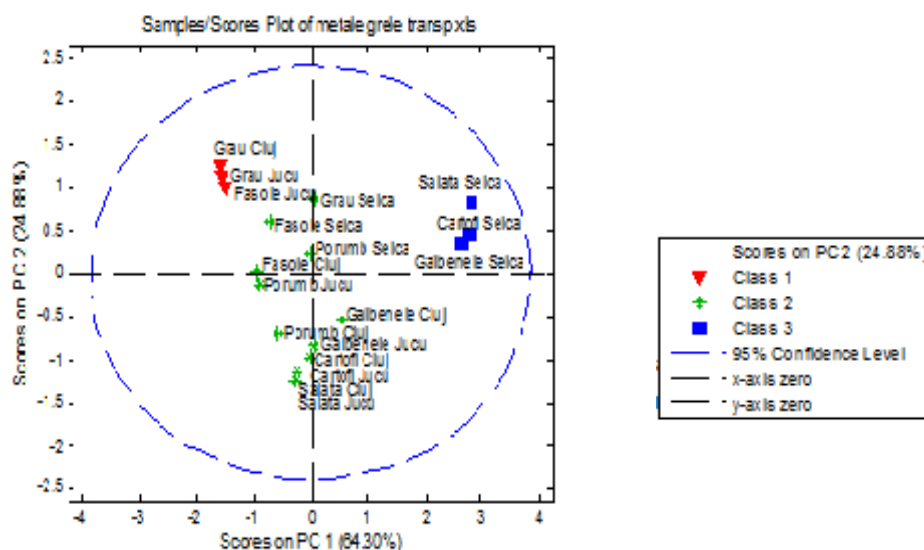


Fig.9. Diagrama scorurilor pentru analiza PCA a datelor experimentale referitoare la concentrațiile de metale grele

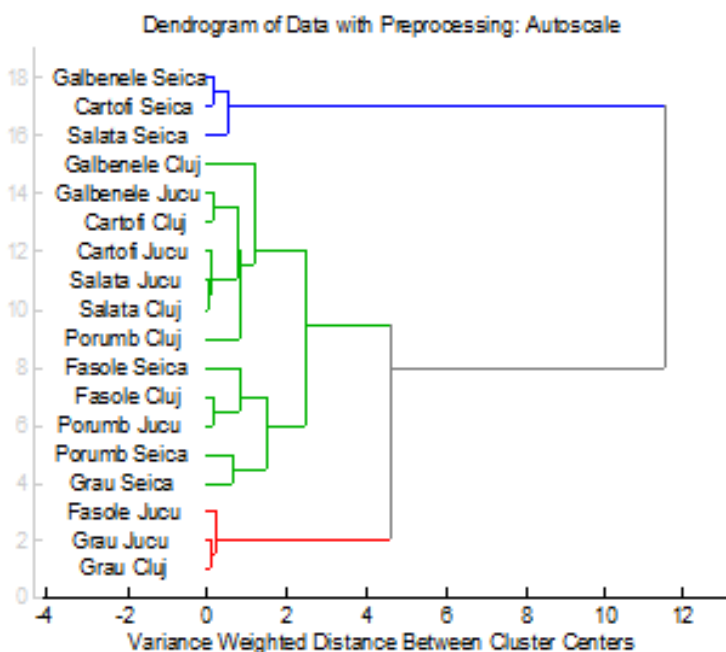


Fig.10. Dendrograma corespunzătoare analizei de clusteri (metoda Ward) a datelor experimentale referitoare la concentrațiile de metale grele

Dendrograma din figura 10 ilustrează mai clar această situație, permițând diferențierea a două subclase de probe în cadrul celei de-a doua clase; una din acestea se remarcă prin conținutul cel mai redus de metale grele, fiind constituită din probele de salată, cartofi și gălbenele din Jucu, respectiv din salata și cartofii din Cluj-Napoca, toate situate la partea inferioară a PC2 (figura 9). Această analiză evidențiază practic trei profiluri de contaminare, rezultate din interacțiunea complexă a factorilor de mediu și comportamentul speciilor studiate.

În teză sunt prezentate detaliat rezultatele obținute în cei trei ani experimentali în cele trei locații, pentru fiecare plantă studiată în parte. Am selectat pentru publicarea în rezumat cazul gălbenelelor, dat fiind profilul mai deosebit de contaminare al acestei matrici. Conținutul mediu de metale din probele de *Calendula* recoltate în anul 2012, stabilit prin spectrometrie cu plasmă cuplată inductiv, este prezentat în tabelul 5; gălbenelele recoltate din Șeica Mare au prezentat concentrații maxime pentru aproape toate metalele studiate (cu excepția calciului, cu concentrație maximă în gălbenelele din Cluj-Napoca).

Tabelul 5

Conținutul mediu de metale din probele de gălbenele (2012)				
Metale	UM	Cluj	Șeica	Jucu
Pb	μg/kg	0,08	6,21	0,08
Cd	μg/kg	0,05	0,08	0,01
Cr	μg/kg	853,74	1083,70	538,65
Ni	μg/kg	186,29	187,85	130,30
Cu	mg/kg	0,75	2,33	0,64
Mn	mg /kg	1,06	1,57	1,89
Zn	mg /kg	4,21	4,43	3,06
Fe	mg /kg	19,35	26,42	21,53
Al	mg /kg	26,12	48,16	21,32
K	mg /kg	175,87	442,27	301,37
Na	mg /kg	53,63	70,04	51,34
Mg	mg /kg	172,40	235,29	16516
Ca	mg /kg	231,03	226,28	183,27

Conținutul de metale grele în probele de gălbenele evidențiază cea mai importantă contaminare cu metale grele dintre toate plantele studiate, cele mai contaminate plante fiind cele cultivate în Șeica Mare (tabelul 8).

Tabelul 6

Conținutul mediu de metale grele din probele de gălbenele din locația Cluj-Napoca						
Metal	UM	2012	2013	2014	Media	Deviație standard
Pb	μg/kg	0,08	0,11	0,07	0,09	0,02
Cd	μg/kg	0,05	0,04	0,02	0,04	0,02
Cu	mg/kg	0,75	0,66	0,41	0,61	0,18
Zn	mg /kg	4,21	6,59	3,28	4,69	1,71

Probele de gălbenele din locația Jucu prezintă cele mai scăzute valori pentru conținutul de metale grele, remarcându-se o tendință de scădere a acestora în cei trei ani (tabelul 7).

Tabelul 7

Conținutul mediu de metale grele din probele de gălbenele din locația Jucu						
Metal	UM	2012	2013	2014	Media	Deviație standard
Pb	μg/kg	0,03	0,02	0,01	0,02	0,01
Cd	μg/kg	0,01	s.l.d.	s.l.d.	-	-
Cu	mg/kg	0,73	0,61	0,52	0,62	0,11
Zn	mg /kg	2,95	3,10	2,80	2,95	0,15

s.l.d. – sub limita de detecție

Concentrația metalelor grele din sol se corelează cu cea din gălbenele, coeficienții Pearson având valorile 0,99 pentru locația Cluj-Napoca, 0,90 pentru Șeica Mare și 0,70 pentru Jucu.

Tabelul 8

Conținutul mediu de metale grele din probele de gălbenele din locația Șeica Mare						
Metal	UM	2012	2013	2014	Media	Deviație standard
Pb	μg/kg	1,94	2,53	2,15	2,21	1,94
Cd	μg/kg	0,06	0,06	0,04	0,05	0,06
Cu	mg/kg	1,55	1,34	1,01	1,30	1,55
Zn	mg /kg	3,32	4,25	3,29	3,62	3,32

Contaminarea cu PAH

Comparând valorile medii ale conținutului total de PAH, se remarcă valorile maxime ale contaminării în cazul plantelor cultivate în Cluj-Napoca (figura 11), gălbenelele prezentând concentrația maximă de PAH (13,83 ppb).

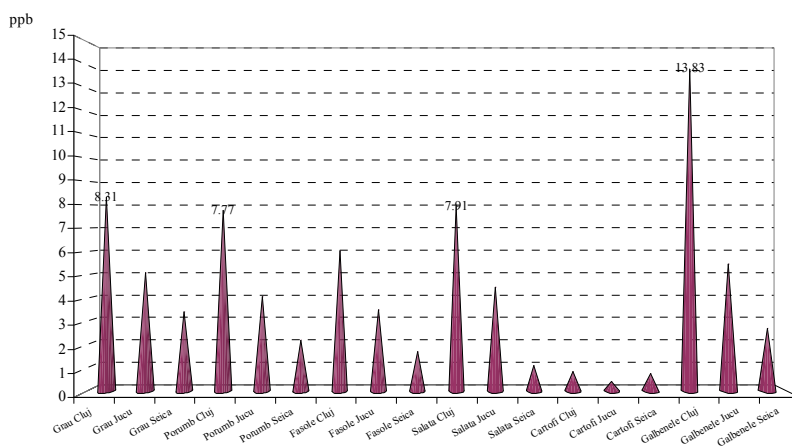


Fig. 11. Situație comparativă a conținutului total de PAH în plantele studiate (media valorilor înregistrate în probele provenite din recoltele din perioada 2012-2014)

Contaminarea cu hidrocarburi policiclice aromatice se evidențiază prin ponderea mare a PAH cu masă moleculară mică, în principal naftalinei, fluorenelui și acenaftenului (figura 12); locația din care provin cele mai contaminate probe este cea din Cluj, planta cea mai afectată fiind *Calendula officinalis*. Concentrațiile mai ridicate de PAH cu masă moleculară mică în speciile studiate poate fi explicată prin solubilitatea lor mai mare, care duce și la un coeficient mai ridicat de translocare din mediu în plante.

Contaminarea cartofilor cu PAH este printre cele mai reduse dintre produsele studiate, datorită particularităților vegetative ale tuberculilor; fiind în sol, aceștia nu sunt expuși poluării prin depuneri atmosferice, iar conținutul de PAH din sol este extrem de redus.

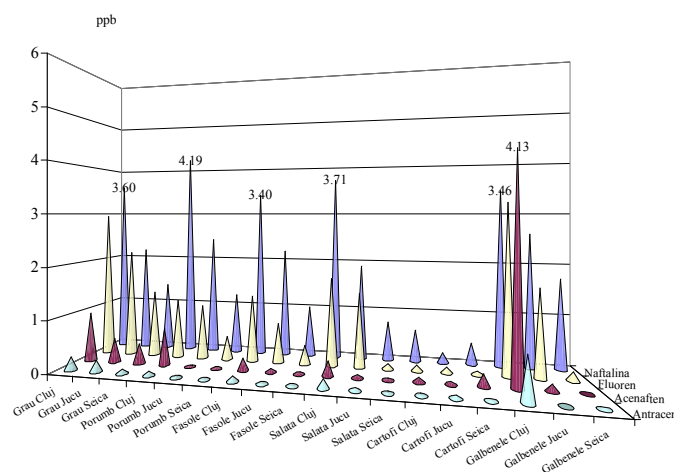


Fig. 12. Conținutul de PAH cu masă moleculară mică în plantele studiate (media valorilor înregistrate în probele provenite din recoltele din perioada 2012-2014)

Concentrațiile reduse de PAH din probele recoltate din locația Șeica Mare pot fi atribuită lipsei unor surse majore de contaminare din zonă; traficul auto este foarte redus (pe DN 14, situat la cca. 200 m distanță) iar activitatea industrială potențial generatoare de PAH lipsește; singurele surse generatoare de PAH din zonă o constituie gospodăriile individuale (arderea lemnului în vederea încălzirii locuințelor și preparării alimentelor, respectiv practica încă frecvent utilizată de ardere a deșeurilor vegetale și menajere).

Dintre PAH cu masă moleculară mare, se remarcă benzo(g,h,i)perilenul, indeno(1,2,3-c,d) pirenul, dibenzo(a,h)antracenu și benzo(a)antracenu, planta cea mai contaminată cu acestea fiind *Calendula officinalis* cultivată în Cluj-Napoca (figura 13).

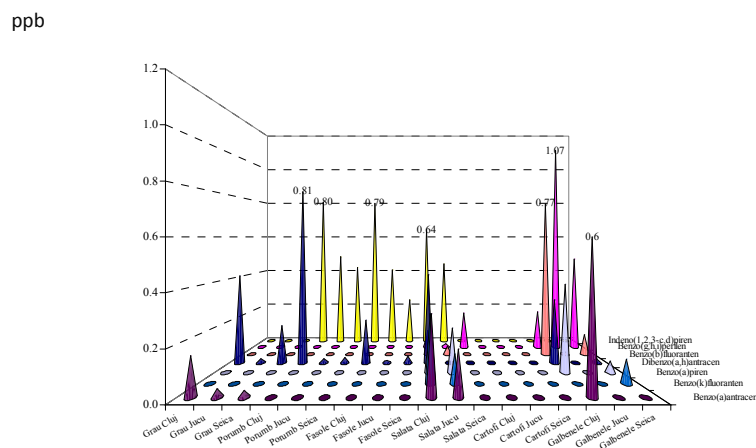


Fig.13. Conținutul de PAH cu masă moleculară mare în plantele studiate (media valorilor înregistrate în probele provenite din recoltele din perioada 2012-2014)

Tabelul 9

Matricea de corelație pentru datele referitoare la conținutul de PAH

	Naftalina	Acenaften	Fluoren	Antracene	Benzo(a)antracene	Benzo(b)fluoranten	Benzo(k)fluoranten	Benzo(a)piren	Dibenzo(a,h)antracene	Benzo(g,h,i)perilen	Indeno(1,2,3-c,d)piren
Naftalina	1,00										
Acenaften	0,43	1,00									
Fluoren	0,75	0,69	1,00								
Antracene	0,47	0,97	0,77	1,00							
Benzo(a)antracene	0,47	0,85	0,71	0,90	1,00						
Benzo(b)fluoranten	0,33	0,93	0,54	0,91	0,89	1,00					
Benzo(k)fluoranten	0,27	-0,11	0,10	0,02	0,38	0,09	1,00				
Benzo(a)piren	0,36	0,76	0,54	0,79	0,95	0,89	0,45	1,00			
Dibenzo(a,h)antracene	0,77	0,38	0,47	0,36	0,34	0,21	0,19	0,21	1,00		
Benzo(g,h,i)perilen	0,10	0,02	0,08	-0,04	-0,01	0,12	0,03	0,04	-0,18	1,00	
Indeno(1,2,3-c,d)piren	0,54	-0,17	0,02	-0,17	-0,03	-0,16	0,31	0,02	0,48	-0,31	1,00

Analiza datelor cumulate din cele trei locații a condus la matricea de corelație ilustrată în tabelul 9, care indică o corelație bună pentru concentrațiile înregistrate în cursul celor trei ani în cazurile antracen-acenaften, benzo(a)antracen-antracen, benzo(b)fluoranten-acenaften, benzo(b)fluoranten-antracen, benzo(b)fluoranten-benzo(a)antracen, benzo(a)piren-benzo(a)antracen, benzo(a)piren-benzo(b)fluoranten (coeficienți de corelație Pearson apropiați de 0,9 și peste această valoare). Doar două dintre PAH corelate fac parte din categoria PAH cu masă moleculară mică, celelalte fiind PAH cu masă moleculară mare.

În cazul PAH, analiza PCA a condus la un model ilustrat în figura 14, care explică din 90,42% din varianță, în condițiile în care una din probe („galbenele Cluj”) nu se încadrează în intervalul de încredere de 95% considerat. Acesta evidențiază strânsa corelație dintre concentrațiile acenaftenului, antracenului, benzo(a)pirenului, benzo(a)antracenului, benzo(b)fluorantenului și fluorenului; contaminarea cu naftalină se corelează bine cu conținutul de dibenzo(a,h) antracen și indeno(1,2,3 c) piren. Analiza de clusteri (figurile 14 și 15) evidențiază 4 clase: 1 – cu profil mai complex al PAH, conținutul total al acestora situându-se între 3,39 și 8,31 ppb (gălbenelele din Jucu și grâul din cele trei locații); 2 – cu contaminare maximă cu naftalină (porumbul, salata și fasolea din Cluj); 3-cu contaminare mică cu PAH, clasă constituită din porumbul, salata și fasolea din Jucu, respectiv din porumbul, fasolea și gălbenelele din Șeica Mare (PAH totale între 1,69-4.47 ppb); 4-cu contaminarea cea mai redusă cu PAH (max.1,1 ppb PAH totale, clasă constituită din cartofii cultivați în cele trei locații și salata din Șeica Mare).

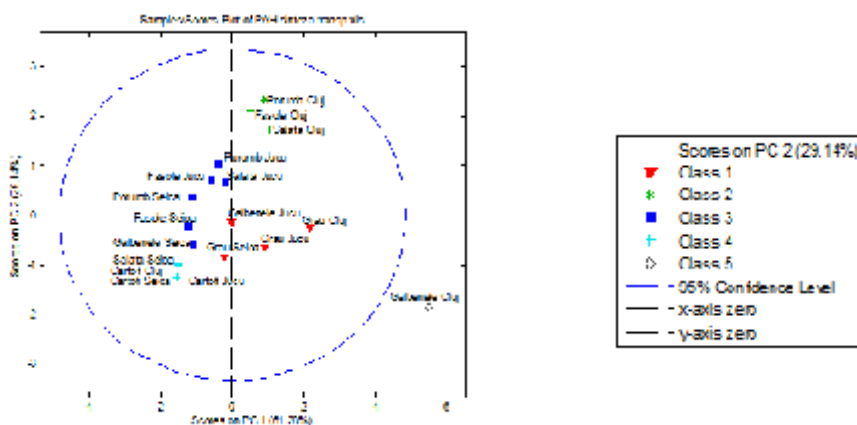


Fig.14. Diagrama scorurilor pentru analiza PCA a datelor experimentale referitoare la concentrațiile de PAH

Prin analiza chemometrică a conținutului de PAH din plantele de cultură studiate au fost evidențiate profiluri de contaminare rezultate din interacțiunea complexă a factorilor de mediu și comportamentul speciilor studiate.

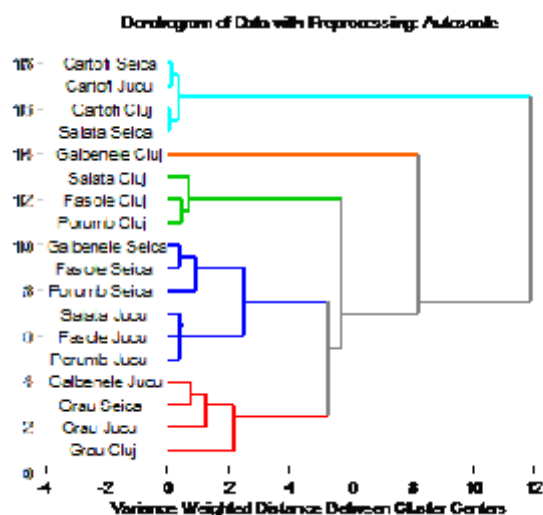


Fig.15. Dendrograma corespunzătoare analizei de clusteri (metoda Ward) a datelor experimentale referitoare la concentrațiile de PAH

Comparativ cu metalele grele, contaminarea plantelor studiate cu PAH nu se corelează la fel de mult cu nivelul de contaminare a solului pe care sunt cultivate plantele studiate, deoarece apare suplimentar o contaminare prin aportul depunerilor atmosferice. Analizând datele din tabelul 10, se constată valori ale coeficienților Pearson în intervalul 0,67 – 0,90; planta al cărei profil de contaminare cu PAH se apropie cel mai mult de cel al solului este grâul, valoarea minimă a coeficientului de corelație înregistrându-se pentru gălbenele.

Tabelul 10

Coeficienți de corelație Pearson pentru contaminarea plantelor analizate în relație cu contaminarea solului cu PAH

	Grâu	Porumb	Fasole	Salata	Cartofi	Galbenele
Sol Cluj	0,84	0,85	0,84	0,88	0,79	0,88
Sol Jucu	0,86	0,74	0,70	0,83	0,77	0,78
Sol Seica Mare	0,90	0,78	0,77	0,68	0,69	0,67

În teză sunt prezentate detaliat rezultatele obținute în cei trei ani experimentali în cele trei locații, pentru fiecare plantă studiată în parte. Am selectat pentru publicarea în rezumat cazul gălbenelelor, dat fiind profilul mai deosebit de contaminare al acestei matrici. Conținutul de PAH în inflorescențele de gălbenele îl depășește pe cel din

celelalte produse studiate, contaminarea maximă înregistrându-se pentru gălbenelele cultivate în mun. Cluj-Napoca, ponderea maximă în PAH contaminante având-o naftalina, acenaftenul și fluorenil (tabelul 11).

Tabelul 11

Conținutul mediu de PAH [$\mu\text{g}/\text{kg}$] din probele de gălbenele din Cluj-Napoca					
PAH	2012	2013	2014	Media	Deviație standard
Naftalina	2,98	3,48	3,92	3,46	0,47
Acenaften	4,04	5,17	3,17	4,13	1,00
Fluoren	3,02	3,95	2,65	3,21	0,67
Antracen	0,66	0,92	0,76	0,78	0,13
Benzo(a)antracen	0,45	0,81	0,54	0,60	0,19
Benzo(b)fluoranten	0,61	0,92	0,79	0,77	0,16
Benzo(k)fluoranten	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	-	-
Benzo(a)piren	0,34	0,55	0,29	0,39	0,14
Dibenzo(a,h)antracen	0,3	0,43	0,16	0,30	0,14
Benzo(g,h,i)perilen	0,19	0,32	0,07	0,19	0,13
Indeno(1,2,3-c,d)piren	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	-	-
T O T A L	12,59	16,55	12,35	13,83	2,36

Tabelul 12

Conținutul mediu de PAH [$\mu\text{g}/\text{kg}$] din probele de gălbenele din Jucu					
PAH	2012	2013	2014	Media	Deviație standard
Naftalina	2,91	2,85	2,03	2,60	0,49
Acenaften	0,12	0,19	0,08	0,13	0,06
Fluoren	1,46	1,96	1,52	1,65	0,27
Antracen	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	-	-
Benzo(a)antracen	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	-	-
Benzo(b)fluoranten	0,02	0,02	s.l.d.	-	-
Benzo(k)fluoranten	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	-	-
Benzo(a)piren	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	-	-
Dibenzo(a,h)antracen	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	-	-
Benzo(g,h,i)perilen	1,02	1,46	0,74	1,07	0,36
Indeno(1,2,3-c,d)piren	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	-	-
T O T A L	5,53	6,48	4,37	5,46	1,06

În profilul cromatografic al PAH din probele de gălbenele din locația Jucu au pondere maximă naftalina și fluorenil (tabel 12), majoritatea celorlaltor PAH monitorizate fiind nedetectabile.

Conținutul de PAH în probele de gălbenele din Șeica Mare este cel mai redus; în PAH contaminante ponderea maximă o au naftalina și benzo(g,h,i)perilenul (tabel 13).

Analiza comparativă a contaminării cu PAH a probelor de gălbenele și ale solurilor care au constituit substratul culturilor a condus la coeficienți Pearson mult mai mici decât în cazul contaminării cu metale grele; aceste valori susțin contribuția

importantă a depunerilor atmosferice, împreună cu translocarea din sol, ca mecanism de contaminare cu PAH al plantelor studiate.

Tabelul 13

Conținutul mediu de PAH [$\mu\text{g}/\text{kg}$] din probele de gălbenele din Șeica Mare					
PAH	2012	2013	2014	Media	Deviație standard
Naftalina	2,06	1,7	1,46	1,74	0,30
Acenaften	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	-	-
Fluoren	0,24	0,15	0,08	0,16	0,08
Antracen	0,02	0,1	s.l.d.	-	-
Benzo(a)antracen	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	-	-
Benzo(b)fluoranten	0,14	0,09	0,06	0,10	0,04
Benzo(k)fluoranten	0,05	0,06	0,2	0,10	0,08
Benzo(a)piren	0,07	0,04	0,03	0,05	0,02
Dibenzo(a,h)antracen	0,03	0,02	0	0,02	0,02
Benzo(g,h,i)perilen	0,64	0,51	0,29	0,48	0,18
Indeno(1,2,3-c,d)piren	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	-	-
T O T A L	3,25	2,67	2,12	2,68	0,57

Depunerile atmosferice sunt încărcate cu produși de ardere a combustibililor (traficul auto, arderea combustibililor în scopul încălzirii, incinerarea deșeurilor); conform evaluărilor APM Cluj-Napoca, emisiile de PAH din perioada investigată au fost cauzate, în special de consumul de motorină utilizat la utilajele mobile precum: buldozere, excavatoare, macarale și tractoare și din activitatea de incinerare a deșeurilor industriale și spitalicești.

Datele existente în literatura de specialitate, referitoare la efectele toxice ale plantelor contaminate cu metale grele (DENHOLM., 2010; ERNST, 2002; JOSEPH și colab., 2011; KOSTIC și colab., 2011), evidențiază contaminarea majoritară a organelor supraterane ale plantelor – flori, frunze și herba, acestea fiind supuse contactului direct cu depunerile atmosferice, poluanții gazoși precum și cu cei prezenți în apele pluviale (BARTHAWALL și colab., 2008; RADANOVIC și colab., 2001; ZHELJAZKOV și colab., 2008). Ca urmare a riscului generat de prezentă acestor contaminanți, Organizația Internațională a Sănătății (WHO) a prevăzut limitări ale concentrațiilor de metale grele, cum ar fi 10 mg/kg pentru plumb sau 0,3 mg/kg pentru cadmiu (***) WHO, 1999), recomandând totodată ca testele pentru metalele grele toxice să fie incluse în specificațiile pentru produsele realizate din materii prime vegetale (***) WHO, 2007). Conform reglementărilor UE, concentrațiile maxime admise pentru cadmiu și plumb sunt limitate (***, Commission Regulation nr.1881/2006), recomandându-se creșterea eforturilor pentru reducerea expunerii la cadmiu prin alimentație, având în vedere că

produsele alimentare reprezintă principala sursă de cadmiu pentru consumul uman; pentru plumb, concentrația maximă admisă în cazul cerealelor este de 0,2 mg/kg, pentru legume (excluzându-le pe cele cu frunze, brasicaceae și ciuperci) este de 0,1 mg/kg (în cazul cartofilor se aplică celor decojiți), iar în cazul legumelor-frunze și a brasicaceaelor este de 0,30 mg/kg.

În cazul cadmiului, concentrația maximă admisă pentru cereale, cu excepția grâului, este de 0,1 mg/kg, pentru grâu fiind de 0,2 mg/kg; pentru legume (excluzându-le pe cele cu frunze, cartofi și ciuperci) este de 0,05 mg/kg, pentru cartofi fiind de 0,10 mg/kg (se aplică cartofilor decojiți), iar în cazul legumelor-frunze, ierburilor proaspete și țelină concentrația maximă admisă este de 0,20 mg/kg.

În ceea ce privește contaminarea cu PAH, legislația actuală este lacunară, fiind prevăzute concentrații maxime admise doar pentru anumite categorii de produse. Datele disponibile în literatură privind conținutul de PAH în cereale și legume sunt limitate, indicând faptul că cerealele și legumele conțin niveluri destul de reduse de PAH, care nu justifică stabilirea imediată a unor niveluri maxime. S-a stabilit ca grup vulnerabil de consumatori cel al copiilor, iar dintre produsele studiate doar cerealele se regăsesc cu valoarea maximă admisă de 1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ în cazul concentrației de benzo(a)piren pentru cerealele procesate și alimentele pentru copii (***, Commission Regulation nr.1881/2006). Pentru a compensa carențele legislative s-a venit ulterior cu un amendament conex (***, Commission Regulation nr. 835/2011), care prevede că limita admisă în cazul preparatelor pe bază de cereale prelucrate și alimente pentru sugari și copii de vârstă mică în cazul benzo(a)pirenului este de 1,0 $\mu\text{g}/\text{kg}$, iar suma concentrațiilor de benzo(a)piren, benzo(a)antracen, benzo(b)fluoranten și crisen este de de 1,0 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Benzo(a)pirenului este folosit în continuare ca indicator al prezenței și efectului cancerigen al PAH în alimente.

Experiment de cultivare a salatei în condiții de contaminare controlată cu plumb și cadmiu

Analiza de regresie a rezultatelor obținute în urma experimentelor relevă o acumulare liniară a celor doi contaminanți studiați în salată în cazul tuturor dozelor aplicate ($R^2 > 0,88$ pentru cadmiu și $R^2 > 0,90$ pentru plumb), în cursul celor 60 de zile de dezvoltare a plantelor, aceasta în condițiile în care nu au fost diferențe între aspectul și dezvoltarea acestora.

În toate cazurile investigate, salata preia din mediu atât cadmiu cât și plumb, putându-se ajunge la contaminarea severă a frunzelor cu cele două metale. Există o relație de linearitate atât între durata aplicării agentului contaminant și concentrația metalului respectiv în plantă, cât și între concentrația agentului contaminant în mediu și concentrația acestuia în plantă.

Modelele matematice stabilite pentru acumularea cadmiului în salată sunt prezentate în fig.16 și în tabelul 8; se remarcă o corelație pozitivă între concentrația de contaminant și timp, panta dreptelor de regresie fiind cu atât mai mare cu cât concentrația de contaminant crește. Aceeași tendință se observă și în cazul contaminărilor cu plumb (fig. 17 și tabelul 9).

Tabelul 8.

Modele matematice ale contaminării salatei cu cadmiu		
Cd contaminant [ppb]	Model	R^2
1	$Cd = 0,0083 \cdot t - 0,0033$	0,9187
5	$Cd = 0,0390 \cdot t + 0,1833$	0,9404
10	$Cd = 0,0822 \cdot t + 0,0533$	0,8854
t-timp		

Tabelul 9.

Modele matematice ale contaminării salatei cu plumb		
Pb contaminant [ppb]	Model	R^2
2	$Pb = 0,1660 \cdot t + 0,0167$	0,9016
200	$Pb = 1,5615 \cdot t + 6,1167$	0,9775
1000	$Pb = 8,3838 \cdot t + 8,9567$	0,9732
t-timp		

CONCLUZII

- Factorii majori care determină contaminarea cu metale grele și cu hidrocarburi policiclice aromatice din plantele studiate sunt: poluarea zonei de cultură, solul și caracteristicile geoclimatice ale zonei de cultură și caracteristicile speciilor.
- În urma analizei comparative a contaminării cu metale grele a matricilor vegetale studiate s-a evidențiat fitoconcentrarea deosebită pe care o realizează *Calendula officinalis* cultivată în Șeica Mare, aceasta acumulând în inflorescențe cele mai mari cantități de PAH, plumb și cadmiu; concentrații mari de plumb se regăsesc și în tuberculii de cartof, respectiv în salata cultivate în aceeași locație.
- Concentrațiile metalelor grele din produsele analizate se corelează cu concentrațiile acestor metale din sol, însă intervin particularități ale plantelor cultivate, gălbenelele cartofii și salata având capacitatea de a prelua doze mai mari de metale grele din sol.
- Contaminarea cu hidrocarburi policiclice aromatice se remarcă prin ponderea mare a PAH cu masă moleculară mică, în particular a naftalinei, locația cea mai contaminată fiind cea de la Cluj, iar plantele cele mai afectate gălbenelele și porumbul.
- Contaminarea cu PAH se corelează mai slab cu nivelul de contaminare a solului pe care sunt cultivate plantele studiate, în mecanismul de contaminare intervenind și depunerile atmosferice, încărcate cu produși de ardere a combustibililor (traficul auto, arderea combustibililor în scopul încălzirii, incinerarea deșeurilor).
- Concentrațiile reduse de PAH din probele recoltate din locația Șeica Mare pot fi atribuite lipsei surselor majore de contaminare din zonă; traficul auto este foarte redus iar activitatea industrială potențial generatoare de PAH lipsește.
- Contaminarea tuberculilor de cartof cu PAH este printre cele mai reduse dintre produsele studiate, datorită particularităților vegetative ale tuberculilor; formându-se în sol, aceștia nu sunt expuși poluării prin depuneri atmosferice.
- Prin analiza chemometrică a datelor experimentale au fost evidențiate profiluri de contaminare cu metale grele și respectiv PAH, rezultate din interacțiunea complexă a factorilor de mediu și comportamentul speciilor studiate.
- Salata verde acumulează Pb și Cd din mediu în mod linear, pe toată durata perioadei de vegetație, proporțional cu concentrația metalului contaminant.

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

1. ASHRAF, M.W., TAQVI, S.I.H., SOLANGI, A.R., QURESHI, U.A., 2013 Distribution and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons în vegetables grown in Pakistan. *Journal of Chemistry*, <http://dx.doi.org/10.1155/2013/873959> (accesat în ianuarie 2015)
2. BARTH WAL, J., SMITHA, N., POONAM, K., 2008, Heavy metal accumulation in medicinal plants collected from environmentally different sites, *Biomedical and Environmental Sciences*, 21 (4), 319-324.
3. BRERETON, R. G. 2003, *Chemometrics: data analysis for the laboratory and chemical plant*. John Wiley & Sons.
4. DENHOLM, J., 2010, Complementary Medicine and Heavy Metal Toxicity in Australia, *WebmedCentral Toxicology* 1(9):WMC00535, http://www.webmedcentral.com/wmcpdf/Article_WMC00535.pdf (accesat în decembrie 2014)
5. ERNST, E (2002): Heavy metals in traditional Indian remedies, *European Journal of Clinical Pharmacology*, 57 (12), 891-896.
6. GAVRILESCU, M., 2009, Behaviour of persistent pollutants and risks associated with their presence in the environment—integrated studies. *Environmental Engineering and Management Journal*, 8(6), 1517-1531.
7. GUPTA, S.K., VOLLMER, M.K., KREBS, R., 1996. The importance of mobile, mobilisable and pseudo-total heavy metal fractions în soil for three level risk assessment and risk management. *Science of Total Environment*, 178 (1), 11-20.
8. KABATA-PENDIAS, A., MUKHERJEE, A.B., 2007, *Trace elements from soil to human*. Springer, Berlin.
9. JAWAD, I.M., 2010, The level of heavy metals in selected vegetables crops collected from Baghdad city markets. *Pakistan Journal of Nutrition*, 9(7), 683-685.
10. JOLLIFFE, I., 2002, *Principal component analysis*. John Wiley & Sons, Ltd.
11. JOSEPH, R.D., DOKE, K.M., KHAN, E.M., 2011, Heavy metals in medicinal plants and traditional medicine, *Journal of Herbal Medicine and Toxicology*, 5, 19-22.
12. KOSTIC, D., MITIC, S., ZARUBICA, A., MITIC, M., VELICKOVIC, J., RANDJELOVIC, S., 2011, Content of trace metals in medicinal plants and their extracts, *Hemijaska industrija*, 65 (2), 165-170.
13. MARTINEZ, W. L., MARTINEZ, A., SOLKA, J., 2004, *Exploratory data analysis with MATLAB*. CRC Press.
14. McBRIDE M.B., 2013, Arsenic and lead uptake by vegetable crops grown on historically contaminated orchard soils, *Applied and Environmental Soil Science*, <http://dx.doi.org/10.1155/2013/283472> (accesat în decembrie 2014)
15. MENCH, M., BAIZE, D., MOCQUOT, B., 1997. Cadmium availability to wheat în five soil series from the Yvone district, Burgundy, France. *Environmental Pollution*, 95, 93-103.

16. NADAL, M., FERRE-HUGUET, N., MARTI-CID, R., SCHUMACHER, M., DOMINGO, J.L. 2008. Exposure to metals through the consumption of fish and seafood by the population living near the Ebro River in Catalonia, Spain: health risks. *Human and Ecological Risk Assessment*, 14(4), 780-795.
17. RADANOVIC, D., ANTIC-MLADENOVIC, S., JAKOVLJEVIC, M., MAKSIMOVIC, S., 2001, Content of Pb, Ni, Cr, Cd and Co in Peppermint (*Mentha piperita* L.) cultivated on different soil types from Serbia, *Rostlinna Vyroba*, 47 (3), 111-116.
18. TRAPP, S., CAMMARANO, A., CAPRI, E., REICHENBERG, F., MAYER, P., 2007, Diffusion of PAH in potato and carrot slices and application for a potato model. *Environmental Science & Technology*, 41(9), 3103-3108.
19. ZHELJAZKOV, V.D., JELIAZKOVA, E., KOVATCHEVA, N., DZHURMANSKI, A., 2008, Metal uptake by medicinal plant species grown in soils contaminated by a smelter. *Environmental & Experimental Botany*, 64 (3), 207-216
20. ZHENG, N., WANG, Q., ZHENG, D., 2007, Health risk of Hg, Pb, Cd, Zn, and Cu to the inhabitants around Huludao Zinc Plant in China via consumption of vegetables. *Science of the Total Environment*, 383(1), 81-89.
21. ZUKOWSKA, J., BIZIUK, M., 2008. Methodological evaluation of method for dietary heavy metal intake. *Journal of Food Science*, 73(2), R21-R29.
22. <http://www.nap.edu>, National Research Council, Bioavailability of contaminants in soils and sediments: processes, tools and applications. National Academies, Washington DC, USA (accesat în decembrie 2014)
23. ***, COMMISSION REGULATION (EC) No.1881/2006 of 19.12.2006 „Setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs”. *Official Journal of the European Union*, L 364/5.
24. ***, SR EN 14083/2003-Produse alimentare. Determinarea microelementelor. Determinarea plumbului, cadmiului, cromului și molibdenului prin spectrometrie de absorbție atomică cu cuptor de grafit (GFAAS) după digestie sub presiune
25. ***, SR EN ISO 15586/2004-Calitatea apei. Determinarea elementelor în urme prin spectrometrie de absorbție atomică cu cuptor de grafit
26. ***, SR ISO 8288:2001-Calitatea apei. Determinarea conținutului de cobalt, nichel, cupru, zinc, cadmiu și plumb. Metoda prin spectrometrie de absorbție atomică în flacăra.
27. ***, 1999, WHO monographs on selected medicinal plants, vol. 1. World Health Organization, Geneva, Switzerland.
28. ***, 2007, WHO guidelines on good manufacturing practices (GMP) for herbal medicines. World Health Organization, Geneva, Switzerland.

DISEMINAREA REZULTATELOR

Lucrări cu factor de impact ISI Thompson

1. ALHAFEZ L., N. MUNTEAN, E. MUNTEAN, T. MIHĂIESCU, R. MIHĂIESCU, D. RISTOIU, 2012, Polycyclic aromatic hydrocarbons in wastewater sewerage system from the Cluj-Napoca area. *Environmental Engineering and Management Journal*, 11 (1), 5-12 (*ISI Thompson impact factor 1.258*)
2. MIHĂIESCU, R., POP A.I., T. MIHĂIESCU, E. MUNTEAN, S. BELDEAN, N. MUNTEAN, L. ALHAFEZ, A. OZUNU, 2012, Physico-chemical characteristics of the karst lake Ighiu (Romania). *Environmental Engineering and Management Journal*, 11 (3), 623-626 (*ISI Thompson impact factor 1.258*)

Lucrări publicate în calitate de prim autor

1. MUNTEAN N., MUNTEAN E., DUDA M, 2014, Heavy metals' contamination of some common crop plants. *ROM. J. BIOCHEM.*, 51, 77, Bucharest, Romania, ISSN 1582-3318.
2. MUNTEAN N., DEAC L.M., MUNTEAN E., Medicinal herbal teas: benefits and risks. *Studii și cercetări, Biology* ISSN 2069-1521, 19, 61-66, 2014
3. MUNTEAN N., MUNTEAN E., DUDA M, 2013, Contamination of some plant origin food products with polycyclic aromatic hydrocarbons. *Bulletin UASMV serie Agriculture* 70(2), 383-386, Cluj-Napoca, Romania, Print ISSN 1843-5246; Electronic ISSN 1843-5386.
4. MUNTEAN N., E. MUNTEAN, L. ALHAFEZ, M. DUDA, 2013, Polycyclic aromatic hydrocarbons in surface soils. *ProEnvironment*, 6, 407-410, Romania, ISSN 1844-6698, eISSN 20661363.
5. MUNTEAN N., E. MUNTEAN, C. CRETA, M. DUDA, 2013, Heavy metals in some commercial herbal teas, *ProEnvironment* 6 (16), 591-5594, Cluj-Napoca, Romania, ISSN 1844-6698, eISSN 20661363.
6. MUNTEAN N., Muntean E., Creta C., 2012, Occurrence of lead and cadmium in some baby foods and cereal products. 37th International Symposium on Environmental Analytical Chemistry, 22-25.05.1012, Antwerp, Belgium, Book of Abstracts, p.239.
7. MUNTEAN N., Muntean E., Duda M., 2012, Polycyclic aromatic hydrocarbons' HPLC assesement in medicinal herbal teas. 37th International Symposium on Environmental Analytical Chemistry, 22-25.05.1012, Antwerp, Belgium, Book of Abstracts, p.240.

8. **MUNTEAN N., BAN.,** 2012, Metoda HPLC de determinare a coloranților sintetici alimentari din băuturi alcoolice și nealcoolice. A II-a Conferință Națională pentru Sănătate și Mediu. Institutul Național de Sănătate Publică, 28.11.2012, București, Romania-Volum de rezumate, p.44.
9. **MUNTEAN N., VLAD M., CRETEANU M.,** 2012, Evaluarea cantitativă a coloranților sintetici alimentari din băuturi răcoritoare. A II-a Conferință Națională pentru Sănătate și Mediu. Institutul Național de Sănătate Publică, 28.11.2012, București, Romania-Volum de rezumate, p.42.

Lucrări publicate în calitate de coautor

1. **MUNTEAN E., MUNTEAN N., DUDA M.,** 2014, Xenobiotics in *Lactuca Sativa L.* ROM. J. BIOCHEM., 51, 76, Bucharest, Romania ISSN 1582-3318.
2. **DEAC L.M., MUNTEAN N.,** 2014, Study of magnesium deficiency among elderly people. Biology 19, 67-73, ISSN 2069-1521.
3. **MIHALI C., MUNTEAN N., CREȚA C., ARDELEAN A., COTORACI C., MOȘ L., CURTA A., BENGA G.,** 2014, Characterization of particulate matter and other pollutants emitted in the breathing air by apartment heating appliances fuelled by natural gas. The Central and Eastern European Conference on Health and the Environment: „The Environment – A Platform for Health” 4th Edition, Cluj-Napoca, 25-30.05.2014, Book of Abstracts, 50, ISBN 978-973-693-581-7
4. **ALHAFEZ I., MUNTEAN N., MUNTEAN E., RISTOIU D.,** 2013, Polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludge from Cluj-Napoca wastewater treatment plant, Bulletin UASMV serie Agriculture 70(2), 387-389, Cluj-Napoca, Romania, Print ISSN 1843-5246; Electronic ISSN 1843-5386.
5. **MUNTEAN E., N. MUNTEAN, M. DUDA,** 2013, Heavy metal contamination of soil in Copsa Mica area, ProEnvironment, 6, 469-473, Romania, ISSN 1844-6698, eISSN 20661363.
6. **ALHAFEZ L., N. MUNTEAN, E. MUNTEAN, M. DUDA,** 2013, Urban sludges utilization in agriculture: possible limitations due to their contamination with polycyclic aromatic hydrocarbons, ProEnvironment, 6, 438-440, Romania, ISSN 1844-6698, eISSN 20661363,
7. **ALHAFEZ L., N. MUNTEAN, E. MUNTEAN, D. RISTOIU,** 2013, HPLC assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons' removal by Cluj-Napoca's active sludge wastewater treatment plant. ProEnvironment, 6 (16), 582-586, Cluj-Napoca, Romania, ISSN 1844-6698, eISSN 20661363.
8. **MUNTEAN E., N. MUNTEAN, C. CRETA, M. DUDA,** 2013, Occurrence of lead and cadmium in some baby foods and cereal products, ProEnvironment 6 (16), 587-590, Cluj-Napoca, Romania, ISSN 1844-6698, eISSN 20661363.
9. **ALHAFEZ L., E. MUNTEAN, N. MUNTEAN,** 2012, Assessment of urban pollution with PAHs' by snow analysis. Buletin USAMV Agriculture, 69 (2), 118-121. Cluj-Napoca, Romania, Print ISSN 1843-5246; Electronic ISSN 1843-5386.
10. **MUNTEAN E., MUNTEAN N.,** 2012, Soil contamination with heavy metals in the Copsa Mica area (Romania). 37th International Symposium on Environmental Analytical Chemistry, 22-25.05.1012, Antwerp, Belgium, Book of Abstracts, p.238.

-
11. DREVE S., ALHAFEZ L., RISTOIU D., **MUNTEAN N.**, MUNTEAN E., 2012, Fluorimetric determination of PAHs from pyrogenic sources 37th International Symposium on Environmental Analytical Chemistry, 22-25.05.2012, Antwerp, Belgium, Book of Abstracts, p.190.
 12. ALHAFEZ L., MUNTEAN E., **MUNTEAN N.**, DREVE S., RISTOIU D., 2012, Polycyclic aromatic hydrocarbons in urban surface soil from Cluj-Napoca (Romania). 37th International Symposium on Environmental Analytical Chemistry, 22-25.05.2012, Antwerp, Belgium, Book of Abstracts, p.189.
 13. ALHAFEZ L., MUNTEAN E., **N. MUNTEAN**, D. RISTOIU, 2012, PAHs in ecofactors from Cluj-Napoca, Romania. Environmental Legislation, Safety Engineering and Disaster Management – ELSEDIMA-International Conference – UBB Cluj-Napoca, 25-27.10.2012, Romania, Book of Abstracts, p.2
 14. ALHAFEZ L., MUNTEAN E., **N. MUNTEAN**, RISTOIU D., 2012, Urban soil contamination with polycyclic aromatic hydrocarbons in Cluj-Napoca: a case study. Environmental Legislation, Safety Engineering and Disaster Management – ELSEDIMA-International Conference – UBB Cluj-Napoca, 25-27.10.2012, Romania, Book of Abstracts, p.2

