

TEZĂ DE DOCTORAT

Impactul expunerii la metale grele asupra sănătății și producției ovinelor din Maramureș

(REZUMAT AL TEZEI DE DOCTORAT)

Doctorand **Florin-Ioan Fechete**

Conducător de doctorat **Prof. univ. dr. Radu Lăcătuș**



INTRODUCERE

Mineralele sunt componente esențiale ce intră în dieta animalelor, având o gamă largă de funcții în organism, inclusiv în asigurarea unor procese structurale, a unor procese fiziologice, în activitatea enzimelor și în anumite mecanisme de auto-reglare (GARCÍA-CARMONA ȘI COLAB., 2019; MARTÍNEZ-MORCILLO ȘI COLAB., 2024). Astfel, variațiile în conținutul de minerale din sol și furaje influențează direct statusul mineral al animalelor, afectând productivitatea și producțiile acestora. Elementele esențiale din dietă au un rol major pentru sănătate și creștere, în timp ce elementele neesențiale, adesea clasificate ca potențial toxice, pot intra în lanțul alimentar fără a îndeplini vreun rol nutrițional direct (POURRET ȘI COLAB., 2021). Atât deficiențele, cât și toxicitatea unor minerale pot afecta negativ sănătatea oamenilor și a animalelor. La ora actuală poluarea reprezintă o problemă globală, iar tehnicile de sorbție au apărut ca soluții promițătoare pentru atenuarea contaminării mediului (LAKHERWAL ȘI COLAB., 2016). Selecția unui sorbent adecvat este influențată de factori precum: disponibilitatea, eficiența, rentabilitatea, complexitatea producției și ușurința de aplicare. În ultimii ani, s-a observat un interes crescut pentru sorbenți naturali sau bio, în special cei derivați din materiale de deșeuri (DAKIKY ȘI COLAB., 2002). Această abordare este în concordanță cu principiile sustenabilității și conservării resurselor, oferind o alternativă mai ecologică la sorbenții tradiționali minerali.

Lâna de oaie, o fibră animală pe bază de keratină, are proprietăți de adsorbție inerente. Numeroase studii au explorat anumite modificări pentru a îmbunătăți aceste proprietăți, utilizând metode fizice, chimice sau o combinație între cele două tipuri de metode. Aceasta, servește ca indicator chimic reflectând calitatea hranei și a nutriției, precum și factorii de mediu. Deși, diferiți factori, inclusiv rasa, sexul, vârsta, starea fiziologică și condițiile de sănătate (RAMIREZ-PEREZ ȘI COLAB., 2000), pot influența compoziția chimică a lânii, este evident faptul că, concentrația elementelor din lână oferă informații valoroase. S-a constatat că oile și caprele au niveluri ridicate de Ca, P, Fe, Mn, Zn, Cu, Co, Se și F în lână, în timp ce concentrațiile de S și Mo sunt mai scăzute (HUANG ȘI CHEN, 2001).

Pentru a înțelege transferul mineralelor, inclusiv al oligoelementelor esențiale și neesențiale, într-un continuum: sol-furaje-animal, se impune o abordare holistică, care analizează un spectru larg de elemente în diverse matrici de mediu: sol, furaje, lapte. Conținutul de minerale din sânge influențează direct compoziția laptelui, iar concentrațiile ridicate de metale grele în sânge pot perturba procesele biologice, inclusiv compoziția laptelui, ducând la probleme de sănătate și de scădere a productivității. De asemenea, practicile agricole, cum ar fi utilizarea pesticidelor și îngrășămintelor, pot modifica profilul mineral al solului și al plantelor.

STRUCTURA LUCRĂRII

Teza este structurată pe nouă capitole, fiecare capitol fiind alocat unei tematici clar definite.

Capitolul 1 al tezei cuprinde date din literatura de specialitate cu privire la orientările și perspectivele creșterii ovinelor, la clasificarea raselor de ovine și la evoluția filogenetică a speciei. Tot în cadrul acestui capitol sunt descrise caracteristicile morfofiziologice ale rasei de oi Țurcană.

Capitolul 2 este alocat descrierii particularităților aparatului digestiv și a sângelui la ovine. De asemenea, sunt prezentate elementele anatomice ale tubului digestiv, segmentul post-diafragmatic și structura internă a stomacului la rumegătoarele mici.

Capitolul 3 este rezervat aspectelor cu privire la influența principalilor poluanți asupra sănătății ovinelor. Un spațiu generos este alocat principalelor surse de contaminare cu metale grele și influența acestora asupra metabolismului animalelor crescute în sisteme diferite de creștere, precum și asupra producțiilor acestora. Expunerea animalelor la anumite substanțe toxice, cum ar fi: intoxicarea cu metale grele sau pesticide este influențată în primul rând de furajele contaminate (KHAN ȘI COLAB., 2023). Monitorizarea furajelor pentru animale este imperativă, mai ales în zonele cu soluri poluate sau în zonele industriale (USMAN ȘI COLAB., 2022). Acumularea de metale toxice în sol care intră în lanțul trofic prin plante reprezintă o amenințare directă pentru oameni care sunt consumatori de produse de origine animală (NĂSTĂSESCU ȘI COLAB., 2020). Deși, este cunoscut faptul că metalele toxice din sol se cumulează la nivelul țesuturilor animale, absența unor standarde internaționale pentru anumite elemente din produsele alimentare prezintă riscuri pentru sănătatea consumatorilor.

Capitolul 4 cuprinde ipoteza de lucru și obiectivele cercetării. Cunoașterea modului de poluare și a mecanismelor de bioacumulare a metalelor grele poate oferi un sprijin concret eforturilor de monitorizare a mediului și a potențialelor măsuri de reglementare pentru a reduce efectele poluării asupra ecosistemelor, asupra animalelor domestice și asupra sănătății umane. Ca biomarker al poluării a fost aleasă specia ovină, din rasa autohtonă Țurcană, cunoscută fiind pentru adaptabilitatea sa la condițiile locale, ceea ce oferă validitate ecologică cercetării. Prin analiza concentrațiilor de metale grele în lâna de oaie, cercetarea oferă informații valoroase despre distribuția și persistența poluanților în mediu. Importanța acestui studiu rezidă în capacitatea sa de a evidenția efectele pe termen lung ale activităților miniere asupra calității mediului, oferind o abordare practică pentru monitorizarea gradului de poluare utilizând lâna ca un bioindicator neinvaziv.

Impactul expunerii la metale grele asupra sănătății și producției ovinelor din Maramureș

Constatările remarcate confirmă necesitatea monitorizării continue a mediului și implementarea unor măsuri de reglementare pentru a atenua riscurile de contaminare și a proteja atât sănătatea ecologică, cât și cea publică.

Obiectivele lucrării. Pentru îndeplinirea scopului propus, au fost stabilite următoarele obiective:

- utilizarea lânii de oaie ca bioindicator în identificarea nivelului de contaminare a mediului cu următoarele metale grele: cuprul (Cu), zincul (Zn) și plumbul (Pb);
- utilizarea lânii de oaie ca bioindicator pentru identificarea nivelului de contaminare a mediului cu metale grele din categoria: cobalt (Co), nichel (Ni) și cadmiu (Cd);
- cuantificarea detaliată a concentrațiilor de micronutrienți (^{64}Cu , ^{65}Zn), ultratraceuri (^{52}Cr , ^{59}Co , ^{60}Ni) și metale grele (^{75}As , ^{111}Cd , ^{201}Hg , ^{208}Pb) în diverse matrici.

Deși, există studii în care au fost investigate prezența acestor elemente în matrici de mediu și alimentare, încă sunt anumite lacune de cunoaștere privind distribuția acestora în contexte agricole specifice, în special în zonele afectate de activitățile miniere.

Capitolul 5 este destinat studiului I, intitulat „*Lâna de oaie, bioindicator al poluării cu metale grele: cupru, zinc și plumb din fostele situri miniere*”. Scopul acestui studiu a fost de a evalua impactul activităților industriale și miniere asupra acumulării metalelor grele în lâna oilor crescute în regiunile situate în apropierea fostelor situri miniere. Au fost colectate un număr total de 144 de probe de lâna de oaie din 36 de locații predeterminate din patru zone: Baia Mare (Fernezii I, la 8,0-11,5 km de fosta mină Herja; Ferneziu II, la 5,5-7,5 km de fosta mină Herja; Firiza, la 16,5-17 km de iazul de decantare Aurul din Tăuții de Sus) și Târlișua (ca locație de control pentru stabilirea nivelurilor de bază ale contaminanților). Au fost prelevate trei probe replicate din fiecare locație. În această etapă s-au determinat parametrii generali ai instrumentului ICP-MS pentru analiză. Concentrațiile micronutrienților (cupru-64, zinc-65), elementelor ultratrace (crom-52, cobalt-59, nichel-60) și metalelor grele (arsenic-75, cadmiu-111, mercur-201, plumb-208) au fost cuantificate folosind spectrometria de masă cuplată inductiv cu plasmă (ICP-MS). Studiul oferă dovezi convingătoare că pășunile aflate în proximitatea fostelor situri miniere și activitățile industriale joacă un rol esențial în acumularea de metale grele, în special Cu și Zn, în lâna oilor. Cele mai mari concentrații au fost observate în Ferneziu, localitate situată aproape de mina Herja, în timp ce regiunile mai îndepărtate, cum ar fi: Firiza și Târlișua, au prezentat niveluri de contaminare comparativ mai scăzute. Această tendință spațială clară evidențiază impactul de lungă durată al operațiunilor miniere asupra mediului și necesitatea monitorizării continue a zonelor expuse poluării antropogene.

Capitolul 6 este alocat studiului II, cu titlul „*Lâna de oaie, marker biologic al contaminării mediului cu metale grele: cobalt, nichel și cadmiu din fostele situri miniere*” a avut ca scop evaluarea contaminării cu metale grele reprezentate de cobalt (Co), nichel (Ni) și cadmiu (Cd) din zonele situate în apropierea unor site-uri miniere istorice, în special mina Herja din Ferneziu și iazul de decantare Aurul din Firiza, utilizând ca bioindicator lâna de oaie. Pentru efectuarea acestui studiu au fost colectate un total de 144 de probe de lâna de oaie din 36 de locații predefinite din patru zone: Baia Mare, Ferneziu I, Ferneziu II, Firiza și Târlășua. Metodologia de lucru a avut aceleași etape și reactivi ca cea utilizată în studiul I. Rezultatele obținute relevă o relație clară între proximitatea față de sursele de poluare și concentrația de metale grele din lâna oilor. În Ferneziu, situat la aproximativ 8-12 km de mina Herja, concentrațiile de cobalt (Co) și nichel (Ni) în lâna oilor au fost foarte mari. De exemplu, eșantionul W11-2024 a prezentat niveluri de cobalt de 0,67 mg kg⁻¹ și de nichel de 0,38 mg kg⁻¹, indicând o contaminare reziduală semnificativă. Această constatare subliniază faptul că, deși distanța de sursa de poluare este de câțiva kilometri, nivelurile de metale grele pot rămâne ridicate din cauza persistenței poluanților de mediu. Nivelurilor de contaminare din Ferneziu sunt variabile, în unele eșantioane concentrațiile de metale grele sunt mai mici, fapt ce sugerează că gradul de poluare este influențat de factori locali precum, compoziția solului și condițiile de mediu. Cu toate acestea, nivelurile constant ridicate de cobalt și nichel în eșantioanele din această zonă evidențiază impactul durabil al activităților miniere asupra sănătății mediului. Eșantioanele de lâna de oaie din Firiza, localitate situată la aproximativ 17 km de iazul de decantare Aurul, au prezentat concentrații mai mici de cobalt și nichel comparativ cu cele din Ferneziu. De exemplu, concentrațiile de cobalt au variat între 0,22 și 1,12 mg kg⁻¹, iar nivelurile de nichel au variat între 0,11 și 0,32 mg kg⁻¹. Deși, aceste niveluri sunt mai mici decât cele din Ferneziu, prezența cantităților detectabile ale acestor metale indică faptul că poluarea poate afecta și zonele situate dincolo de vecinătatea imediată a activităților miniere. Această dispersie a poluanților prin intermediul aerului și al apei relevă faptul că, și locațiile îndepărtate de sursa principală pot avea un anumit grad de contaminare, deși impactul acesteia scade odată cu distanța. Zona de referință Târlășua, neafectată de activități miniere, a reprezentat zona de control în acest studiu. Concentrațiile semnificativ mai mici de cobalt (0,56 mg kg⁻¹) și nichel (0,18 mg kg⁻¹) în Târlășua comparativ cu Ferneziu și Firiza confirmă că nivelurile ridicate din ultimele 2 regiuni sunt datorate, mai degrabă, surselor antropice, decât variabilității naturale.

Capitolul 7 cuprinde studiul III, intitulat „*Bioacumularea metalelor grele în produsele lactate ale ovinelor și implicațiile acestora pentru sănătatea umană*” care a avut ca scop identificarea unor metale grele în laptele, brânza și serul de ovine, inclusiv din sol și iarbă verde. Probele de sol și iarbă verde au fost colectate din patru locații diferite situate în apropierea unor foste zone miniere, folosite ca teren de

Impactul expunerii la metale grele asupra sănătății și producției ovinelor din Maramureș

pășunat pentru oi. Pentru acest studiu au fost colectate un număr total de 576 de probe, împărțite în 5 categorii: sol (144 probe, desemnate S1-2024–S48-2024); iarbă verde (144 probe, G1-2024–G48-2024); lapte de oaie (144 probe, M1-2024–M48-2024); brânză de oaie (144 probe, C1-2024–C48-2024); și ser (144 probe, S1-2024–S48-2024). Probele au fost colectate din 36 de locații pre-determinate din patru zone: Baia Mare [Fernezii I (8,0–11,5 km de fosta mină Herja); Fernezii II (5,5–7,5 km de fosta mină Herja); Firiza (16,5–17,0 km de iazul de decantare Aurul din Tăuții de Sus) și Târlișua (zonă care a servit drept sit de control pentru stabilirea nivelurilor de bază ale contaminanților)]. Din fiecare locație au fost colectate câte trei probe replicat. Rezultatele obținute în cadrul acestui studiu au relevat o contaminare semnificativă cu metale grele a pășunilor din zona Baia Mare. Valori crescute au fost semnalate, în special la cupru (Cu) și zinc (Zn), care au depășit limitele permise, mai ales în zonele aflate în apropierea fostei mine Herja, cupru (Cu) atingând valori până la 2528,20 mg/kg, iar Zn până la 1821,40 mg/kg). Aceste constatări indică o corelație directă între activitățile miniere desfășurate anterior și nivelurile ridicate ale acestor metale. În plus, concentrații crescute de plumb (Pb) și cadmiu (Cd) au fost identificate în zona industrială Fernezii, ceea ce indică ca potențial factor de contribuție la procesul de poluare, emisiile industriale. Analiza probelor de iarbă verde a confirmat o variabilitate spațială substanțială, zincul (Zn) fiind metalul găsit în cantitățile cele mai mari, urmat de cupru (Cu). Este de remarcat faptul că, modelele pronunțate de concentrare a cuprului în apropierea activităților miniere ridică îngrijorări cu privire la riscurile de mediu asociate cu expunerea la metale grele. Deși, nichelul (Ni) și cobaltul (Co) au arătat niveluri medii mai scăzute, în apropierea surselor de contaminare valorile acestor metale au fost mai ridicate, fapt ce impune efectuarea unor investigații suplimentare în ceea ce privește mobilitatea și gradul de răspândire a acestor metale. Analizele făcute la probele de lapte și brânză de oaie au demonstrat existența unor concentrații constante de metale grele, zincul (Zn) a avut o variație semnificativă, indicând o tendință crescută de bioacumulare.

Capitolul 8 prezintă concluziile generale ale tezei. Rezultatele cercetărilor oferă dovezi convingătoare că pășunile aflate în proximitatea fostelor situri miniere și a zonelor cu activități industriale joacă un rol esențial în contaminarea cu metale grele, în special cupru (Cu), zinc (Zn), cobalt (Co), nichel (Ni), plumb (Pb), cadmiu (Cd) și zinc (Zn). Cele mai mari concentrații au fost observate în Fernezii, localitate situată aproape de mina Herja, în timp ce regiunile mai îndepărtate, cum ar fi: Firiza și Târlișua, au prezentat niveluri de contaminare comparativ mai scăzute. Această tendință spațială clară evidențiază impactul de lungă durată al operațiunilor miniere asupra mediului și necesitatea monitorizării continue a zonelor expuse poluării antropogene. Utilizarea lânii oilor ca bioindicator se dovedește a fi un instrument extrem de eficient pentru evaluarea contaminării mediului. Capacitatea lânii de a acumula metale grele din sol, apă și din surse atmosferice reprezintă un mijloc non-invaziv de urmărire a gradului de poluare în timp. Această metodă oferă un sistem de

avertizare timpurie crucial, permițând cercetătorilor și factorilor de decizie să identifice zonele cu risc ridicat înainte ca poluarea să aibă efecte mai severe asupra ecosistemelor, animalelor de fermă și asupra populațiilor umane. Analizele făcute la probele de lapte și brânza de oaie au relevat existența unor concentrații constante de metale grele, zincul (Zn) a avut o variație semnificativă, indicând o tendință crescută de bioacumulare. Analiza serului a relevat un joc complex al concentrațiilor de metale grele la oile luate în studiu. Zincul (Zn) a fost metalul predominant, urmat de cupru (Cu) și plumb (Pb), alte metale grele având niveluri neglijabile.

Capitolul 9 este alocat elementelor de originalitate și contribuțiile inovative ale tezei.

BIBLIOGRAFIE

1. Dakiky M., Khamis M., Manassra A., Mereb M., (2002). Selective absorption of chromium (VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available absorbents. *Advances in Environmental Research* 6(4):533-540.
2. García-Carmona, M.; García-Robles, H.; Turpín Torrano, C.; Fernández Ondoño, E.; Lorite Moreno, J.; Sierra Aragón, M.; Martín Peinado, F.J. (2019). Residual Pollution and Vegetation Distribution in Amended Soils 20 years after a Pyrite Mine Tailings Spill (Aznalcóllar, Spain). *Sci. Total Environ*, 650, 933–940.
3. Huang Y., Chen H., (2001). Studies on the pathogenesis of Shimao Zheng (fleecing-eating) in sheep and goats. *Veterinary Research Communications* 25(8):631-640.
4. Khan, Z., Muhammad, F., Ahmad, K., Alrefaei, A., Ahmad, T., Ejaz, A., et al (2023). Evaluation of potential ecological risk assessment of toxic metal (lead) in contaminated meadows in the vicinity of suburban city: soil vs forages vs livestock. *Braz. J. Biol* 83, e272087. doi:10.1590/1519-6984.272087.
5. Lakherwal D., Rattan H.P., Singh H.P., (2016). Kinetic studies of absorption process of chromium ions from aqueous solution. *International Journal of Advance Research* 4:545-550.
6. Martínez-Morcillo S., Barrales I., Pérez-López M., Rodríguez F.S., Peinado J. S., Míguez-Santiñán M. P., (2024). Mineral and potentially toxic element profiles in the soil-feed-animal continuum: Implications for public, environmental, and livestock health in three pasture-based sheep farming systems. *Science of The Total Environment* 919:170860.
7. Năstăsescu, V., Mititelu, M., Goumenou, M., Docea, A. O., Renieri, E., Udeanu, D. I., et al (2020). Heavy metal and pesticide levels in dairy products: evaluation of human health risk. *Food Chem. Toxicol.* 146, 111844. doi:10.1016/j.fct.2020.111844.
8. Pourret, O.; Bollinger, J.C.; Hursthouse, A. (2021). Heavy Metal: A Misused Term? *Acta Geochim.* 40, 466–471.
9. Ramírez-Pérez A.H., Buntinx S.E., Tapia-Rodríguez C., Rosiles R., (2000). Effect of breed and age on the voluntary intake and the microminerals status of non-pregnant sheep. 1. Estimation of voluntary intake. *Small Ruminant Research* 37(3):223-229.
10. Usman, M., Murtaza, B., Natasha, N., Imran, M., Abbas, G., Amjad, M., et al (2022). Multivariate analysis of accumulation and critical risk analysis of potentially hazardous elements in forage crops. *Environ. Monit. Assess.* 194 (2), 139. doi:10.1007/s10661-022-09799-8.