

**UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA
INSTITUTUL DE CHIMIE**

Cu titlu de manuscris
C.Z.U.: [502.51:504.5+628.39]:544.725(282.247.314)(043.3)50

CULIGHIN ELENA

**STUDIUL GRADULUI DE POLUARE A SOLULUI ȘI
APELOR NATURALE ÎN DISTRICTUL HIDROGRAFIC
NISTRU ȘI UTILIZAREA METODELOR ADSORBȚIONALE DE
REMEDIERE**

145.01 – CHIMIE ECOLOGICĂ

Teză de doctor în științe chimice

Conducător
științific:



Lupașcu Tudor,
- academician, doctor habilitat în științe chimice,
profesor cercetător

Consultant științific:



Bogdevici Oleg,
doctor în științe geologice, conferențiar
cercetător

Autor:



Culighin Elena

CHIȘINĂU, 2025

©Culighin Elena, 2025

CUPRINS

ADNOTARE	5
ANNOTATION.....	6
АННОТАЦИЯ	7
LISTA FIGURILOR.....	8
LISTA TABELELOR.....	10
LISTA ABREVIERILOR.....	11
INTRODUCERE	12
1. POLUAREA SOLULUI ȘI A APELOR NATURALE.....	22
1.1. Poluarea solului și a apei - o problemă de mediu mondială	22
1.2. Problema poluării solurilor și apelor în Republica Moldova.....	29
1.3. Transferul și impactul poluanților	41
1.4. Concluzii la capitolul 1	47
2. MATERIALE ȘI METODE DE CERCETARE.....	48
2.1. Obiectul de studiu al nivelului de poluare	48
2.2. Prelevarea probelor de sol.....	50
2.3. Prelevarea probelor de apă.....	50
2.4. Materiale și substanțe de testare.....	51
2.5. Extracție și analiză instrumentală.....	52
2.6. Caracteristica cărbunilor activi utilizați în experimente	58
2.7. Modelul de studiu pentru remedierea solului.....	58
2.8. Schema experimentului de remediere a solului	60
2.9. Schema experimentală pentru remedierea apelor naturale	62
2.10. Concluzii la capitolul 2.....	63
3. GRADUL DE POLUARE AL SOLURILOR ȘI APELOR NATURALE	64
3.1. Poluarea solurilor în DBH Nistru.....	64
3.2. Studiul efectului temporal asupra nivelului de poluare cu POPs.....	78
3.3. Poluarea apelor naturale în DBH Nistru	80
3.4. Concluzii la capitolul 3.....	85
4. UTILIZAREA SORBENȚILOR PENTRU REMEDIEREA SOLURILOR ȘI APELOR NATURALE.....	86
4.1. Utilizarea sorbenților pentru remedierea solurilor	86
4.2. Influența metodei utilizate asupra compoziției microbiologice a solului.....	90

4.3. Costurile de utilizare a metodei de remediere a solului cu utilizarea cărbunelui activat 94	
4.4. Utilizarea sorbenților pentru remedierea apelor naturale din Republica Moldova	95
4.5. Concluzii la capitolul 4.....	101
CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI.....	103
BIBLIOGRAFIE.....	106
ANEXE.....	121
Anexa A1.1. Valori de referință pentru sol în câteva țări din lume (metale și unii compuși organici).....	121
Anexa A1.2. Valori de referință pentru apă în câteva țări din lume (metale), μg/L	123
Anexa A1.2. Valori de referință pentru apă în câteva țări din lume (metale) - continuare	124
Anexa A1.3. Valori de referință pentru apă în câteva țări din lume (compuși organici) - selectiv	125
Anexa A2. Lista localităților din districtul bazinului hidrografic Nistru	126
Anexa A3. Tabelul A3.1. Evaluarea parametrilor metrologici ai metodelor de încercare (validare/verificare).....	128
Anexa A3. Tabelul A3.2. proprietățile fizice și chimice ale izomerilor HCH [129]	130
Anexa A3. Tabelul A3.3. proprietățile fizice și chimice ale compușilor grupului DDT [128]	131
Anexa A4. Tabelul A4.1. Concentrațiile de ΣDDTs în probele de sol analizate, (mg/kg).....	132
Anexa A4. Tabelul A4.2. Concentrațiile de ΣHCHs în probele de sol analizate, (mg/kg)	133
Anexa A4. Tabelul A4.3. Lista siturilor selectate pentru studiul detaliat	133
Anexa A5. Diplome Medalia de aur Euroinvent 2021	134
Anexa A6. Diplome și certificate de recunoaștere a rezultatelor științifice	135
Declarația privind asumarea răspunderii.....	137
CV-ul autoarei.....	138

ADNOTARE

Culighin Elena „Studiul gradului de poluare a solului și apelor naturale în districtul hidrografic Nistru și aplicarea metodelor adsorbționale de remediere”, teză de doctor în științe chimice, or. Chișinău, 2025.

Structura lucrării: introducere, 4 capitole, concluzii generale și recomandări, bibliografie din 179 titluri, 105 pagini text de bază, 51 figuri, 22 tabele, 6 anexe. Rezultatele obținute sunt publicate în 51 lucrări științifice.

Cuvintele cheie: poluare, poluanți organici persistenți, metale grele, districtul bazinului hidrografic Nistru.

Scopul acestei lucrări: investigarea gradului de poluare a solului și apelor naturale în districtul bazinului hidrografic (DBH) Nistru și cercetarea privind utilizarea metodelor sorbționale ca modalitate de remediere a poluării.

Obiectivele cercetării: Analiza factorilor și principalelor surse de poluare a solului și apelor naturale în DBH Nistru; caracterizarea chimică a probelor de sol și apă prin determinarea concentrațiilor de poluanți, inclusiv metale grele și compuși organici persistenți (POPs), utilizând metode analitice avansate; evaluarea variației concentrațiilor de POPs în sol în timp, pentru a determina tendințele de acumulare și degradare, corelată cu identificarea și caracterizarea surselor majore de poluare a ecosistemelor din regiune; evaluarea eficienței diferitelor materiale în eliminarea poluanților organici și anorganici din sol și apă; analiza costurilor și beneficiilor aplicării metodelor selectate, cu accent pe eficiența lor în reducerea impactului poluării; elaborarea recomandărilor practice pentru gestionarea și remedierea poluării solului și apei în DBH Nistru, pentru luarea deciziilor în planificarea și implementarea măsurilor de protecție a mediului și de gestionare a riscurilor asociate poluării, atenționând autoritățile locale, operatorii industriali și fermierii.

Noutatea și originalitatea științifică: Cercetarea realizată contribuie la aprofundarea cunoștințelor privind gradul de poluare a solului și apelor naturale din DBH Nistru și la dezvoltarea unor metode eficiente de remediere bazate pe procese sorbționale. În cadrul studiului au fost obținute date noi referitoare la distribuția spațială și concentrațiile poluanților specifici, evidențiindu-se factorii determinanți ai contaminării. Pentru prima dată, este documentată evoluția temporală a poluării cu POPs în solurile din DBH Nistru în cazul lipsei intervenției de remediere a acestor soluri. Studiul validează metode inovatoare de remediere prin adsorbție cu materiale autohtone, inclusiv biodegradabile, oferind soluții scalabile și recomandări aplicabile în politici publice și strategii ecologice naționale și internaționale.

Rezultatele obținute care contribuie la soluționarea unei probleme științifice: demonstrează nivelul de poluare din districtul bazinului hidrografic Nistru, identificând sursele majore și mecanismele de migrare a poluanților. Studiul validează eficiența materialelor sorbente în remedierea solului și apei, oferind soluții aplicabile pentru reducerea contaminării și protecția ecosistemelor și sănătății umane.

Importanța teoretică a tezei: Rezultatele cercetărilor prezentate în această lucrare vor îmbogăți informația științifică privind studiul poluanților organici persistenți și a metalelor în Republica Moldova, precum și propuneri de remediere a poluării.

Valoarea aplicativă a tezei: Datele prezentate, referitoare la starea ecosistemelor DBH Nistru, sunt de interes public, dar și contribuie la dezvoltarea și îmbunătățirea atât a cadrului legislativ, cât și celui de reabilitare a solurilor și apelor naturale. Rezultatele cercetărilor pot servi în calitate de material didactic pentru studenți, masteranzi, doctoranzi, tineri cercetători și specialiști în domeniu.

Implementarea rezultatelor științifice: Rezultatele științifice au contribuit la completarea bazei de date naționale privind poluarea cu POPs (<https://www.moldovapops.md/infomanagement/default.htm>). Prin această contribuție, rezultatele tezei devin un instrument esențial pentru autoritățile de mediu și instituțiile de cercetare, ajutând la elaborarea unor strategii de prevenire și remediere bazate pe date științifice actualizate. Rezultatele au fundamentat obținerea unui brevet de invenție și au devenit parte componentă a 51 de lucrări: articole științifice (16), materialele conferințelor (32), precum și a 3 suporturi educaționale și ghiduri.

ANNOTATION

Culighin Elena "Study of the degree of soil and natural water pollution in the Dniester hydrographic district and the application of adsorption remediation methods", doctoral thesis in chemical sciences, or. Chisinau, 2025.

Structure of the work: introduction, 4 chapters, general conclusions and recommendations, bibliography of 179 titles, 105 pages of basic text, 51 figures, 22 tables, 6 appendices. Results were published in 51 scientific works.

Key words: pollution, persistent organic pollutants, heavy metals, Dniester hydrographical district.

The aim of this work is to investigate the degree of soil and natural water pollution in the Dniester River basin district and to research the use of sorption methods as a means of pollution remediation.

Research Objectives: Analysis of the factors and main sources of soil and natural water pollution in the Dniester River Basin District; chemical and physical characterization of soil and water samples by determining the concentrations of pollutants, including heavy metals and persistent organic compounds, using advanced analytical methods; assessment of the variation of POPs concentrations in soil over time, to determine accumulation and degradation trends, correlated with the identification and characterization of major sources of pollution of ecosystems in the region; assessment of the efficiency of different materials in eliminating organic and inorganic pollutants from soil and water; analysis of the costs and benefits of applying the selected methods, with an emphasis on their efficiency in reducing the impact of pollution; development of practical recommendations for the management and remediation of soil and water pollution in the Dniester River Basin District, for decision-making in planning and implementing environmental protection measures and managing the risks associated with pollution, drawing attention to local authorities, industrial operators and farmers.

Scientific Novelty and Originality. The research contributes to the deepening of knowledge regarding the degree of soil and natural water pollution in the Dniester River Basin District and to the development of effective remediation methods based on sorption processes. The study obtained new data on the spatial distribution and concentrations of specific pollutants, highlighting the determining factors of contamination. For the first time, the temporal evolution of POPs pollution in soils in the Nistru River Basin District is documented in the absence of remediation intervention for these soils. The study validates innovative remediation methods through adsorption with indigenous materials, including biodegradable ones, offering scalable solutions and recommendations applicable in public policies and national and international ecological strategies.

The obtained results contribute to solving a scientific problem: demonstrate the level of pollution in the Dniester hydrographic district, identifying the major sources and mechanisms of pollutant migration. The study validates the efficiency of sorbent materials in soil and water remediation, offering applicable solutions for reducing contamination and protecting ecosystems and human health.

Theoretical Importance of Research. The research results presented in this study will enrich scientific knowledge regarding the study of persistent organic pollutants and metals in the Republic of Moldova, as well as proposals for pollution remediation.

Practical Value of Research: The presented data, regarding the state of the ecosystems of the investigated Dniester hydrographic district, are of public interest, but also contribute to the development and improvement of both the legislative framework and the rehabilitation of natural soils and waters. The research results can serve as teaching material for students, master's students, doctoral students, young researchers and specialists in the field.

Implementation of Scientific Results. The scientific results contributed to completing the national database on POPs pollution (<https://www.moldovapops.md/infomanagement/default.htm>). Through this contribution, the results of the thesis become an essential tool for environmental authorities and research institutions, helping to develop prevention and remediation strategies based on updated scientific data. The results substantiated the obtaining of a patent and became part of 51 works: scientific articles (16), conference materials (32), as well as 3 educational supports and guides.

АННОТАЦИЯ

Кулигин Елена «Изучение степени загрязнения почв и природных вод Днестровского гидрографического района и применение методов адсорбционной очистки», докторская диссертация по химическим наукам, Кишинев, 2025.

Структура работы: введение, 4 главы, общие выводы и рекомендации, библиография из 179 наименований, 105 страниц основного текста, 51 рисунка, 22 таблицы, 6 приложений. Полученные результаты опубликованы в 51 научной работе.

Ключевые слова: загрязнение, стойкие органические загрязнители, тяжелые металлы, Днестровский гидрографический район.

Целью данного исследования является изучение степени загрязнения почвы и природных вод в гидрографическом районе Днестра и исследование использования сорбционных методов в качестве способа ремедиации загрязнения.

Задачи исследования: Анализ факторов и основных источников загрязнения почв и природных вод в районе бассейна реки Днестр; химическая характеристика образцов почвы и воды путем определения концентраций загрязняющих веществ, включая тяжелые металлы и стойкие органические соединения (СОЗ), с использованием современных аналитических методов; оценка изменения концентраций СОЗ в почве с течением времени для определения тенденций накопления и деградации, коррелирующих с выявлением и характеристикой основных источников загрязнения экосистем в регионе; оценка эффективности различных материалов при удалении органических и неорганических загрязнителей из почвы и воды; анализ затрат и выгод применения выбранных методов с акцентом на их эффективность в снижении воздействия загрязнения; разработка практических рекомендаций по управлению и ликвидации загрязнения почвы и воды в районе бассейна реки Днестр, для принятия решений при планировании и реализации мер по охране окружающей среды и управлению рисками, связанными с загрязнением, оповещение местных органов власти, промышленных операторов и фермеров.

Научная новизна и оригинальность. Проведенные исследования способствуют углублению знаний о степени загрязнения почв и природных вод бассейна реки Днестр, а также разработке эффективных методов ремедиации на основе сорбционных процессов. В ходе исследования получены новые данные о пространственном распределении и концентрации конкретных загрязняющих веществ, выделены определяющие факторы загрязнения. Впервые задокументирована временная эволюция загрязнения СОЗ в почвах бассейна реки Днестр при отсутствии мероприятий по ремедиации почвы. Исследование подтверждает эффективность инновационных методов ремедиации путем адсорбции местными материалами, в том числе биоразлагаемыми, предлагая масштабируемые решения и рекомендации, применимые к государственной политике, а также национальным и международным экологическим стратегиям.

Полученные результаты способствуют решению научной проблемы, показывают уровень загрязнения бассейна реки Днестр, выявляя основные источники и механизмы миграции загрязняющих веществ. Исследование подтверждает эффективность сорбирующих материалов при очистке почвы и воды, предлагая применимые решения для снижения загрязнения и защиты экосистем и здоровья человека.

Теоретическая значимость исследования. Результаты исследований, представленные в данной работе, обогатят научную информацию по изучению стойких органических загрязнителей и металлов в Республике Молдова, а также предложения по ликвидации загрязнения.

Практическая ценность исследования: Представленные данные о состоянии экосистем исследуемого района бассейна реки Днестр представляют общественный интерес, а также способствуют развитию и совершенствованию как законодательной базы, так и реабилитации природных почв и вод. Результаты исследований могут служить учебно-методическим материалом для студентов, магистрантов, докторантов, молодых исследователей и специалистов в данной области.

Практическое внедрение научных результатов. Полученные научные результаты способствовали пополнению национальной базы данных о загрязнении СОЗ (<https://www.moldovapops.md/infomanagement/default.htm>). Благодаря этому вкладу результаты диссертации становятся важным инструментом для природоохранных органов и научно-исследовательских институтов, помогая разрабатывать стратегии профилактики и восстановления на основе обновленных научных данных. Результаты послужили основанием для получения патента и вошли в состав 51 работы: научных статей (16), материалов конференций (32), а также 3 учебно-методических пособий и руководств.

LISTA FIGURILOR

Fig. 1.1 Siturile poluate în țările UE (2006) [43].....	25
Fig. 1.2. Poluanții care afectează solul și apele subterane din Europa [43]	25
Fig. 1.3. Inventarul siturilor poluate în Uniunea Australiei [46]	26
Fig. 1.4. Ponderea corpurilor de apă cu o calitate bună a apei naturale (2020) [73].....	29
Fig. 1.5. Evoluția fondului funciar al Republicii Moldova în perioada 2001-2023 [76].....	30
Fig. 1.6. Suprafața agricolă din Republica Moldova afectată de diverși factori, mii ha [78].....	30
Fig. 1.7. Cantitatea de pesticide evacuate din Republica Moldova (diagramă realizată de autor în baza [85-86]).....	34
Fig. 1.8. Distribuția infrastructurii de păstrare a pesticidelor și altor poluanți [89].....	35
Fig. 1.9. Repartizarea siturilor poluate cu POPs pe teritoriul Moldovei (EMP Management Durabil POPs, Ministerul Mediului, 2011)	35
Fig. 1.10. Sursele și căile de poluare a solului și apelor (imaginea realizată de autor).....	42
Fig. 1.11. Căi de transformare propuse a γ -HCH (a) și p,p' -DDT (b) [133].....	46
Fig. 2.1. Harta districtului bazinului hidrografic Nistru (a) suprafața totală, (b) suprafața în cadrul Republicii Moldova [135, 136]	48
Fig. 2.2. Structura administrativă a districtului bazinului hidrografic Nistru [138].....	49
Fig. 2.3. Harta zonei de prelevare a probelor de sol (hartă elaborată de autor).....	50
Fig. 2.4. Locațiile de prelevare a probelor de apă.....	50
Fig. 2.5. Locația sitului selectat pentru testarea metodei de remediere a solurilor poluate cu POPs.....	59
Fig. 2.6. Locația forajelor pentru studiul impactului nivelului de poluare asupra biodiversității solului: A1, A2, A3 – zona cu urme de poluare și B – zona forestieră artificială adiacentă.....	60
Fig. 3.1. Valorile medii ale concentrației totale a POPs identificate, conform raioanelor [152].....	65
Fig. 3.2. Valorile medii ale concentrației Σ DDTs și Σ HCH identificate, conform raioanelor [153].....	66
Fig. 3.3. Distribuția concentrațiilor totale medii a: a) POPs-urilor, b) Σ DDTs și c) Σ HCH și în districtul bazinului hidrografic Nistru (hăți elaborate de autor).....	67
Fig. 3.4. Relația dintre logaritmul zecimal al concentrației Σ DDTs și logaritmul zecimal al concentrației Σ POPs în probele de sol studiate	67
Fig. 3.5. Relația dintre logaritmul zecimal al concentrației Σ HCHs și logaritmul zecimal al concentrației Σ POPs în probele de sol studiate	67
Fig. 3.6. Relația dintre logaritmul zecimal al concentrației Σ DDTs și logaritmul zecimal al concentrației Σ HCHs în probele de sol studiate	67
Fig. 3.7. Transformarea prin descompunere a DDT[158].....	70
Fig. 3.8. Locațiile de prelevare a probelor de sol pentru determinarea metalelor.....	72
Fig. 3.9. Locațiile în care a fost studiat transferul pe verticală a metalelor.....	74
Fig. 3.10. Concentrațiile comparative de a) Cu, b) Fe, c) Mn și d) Zn la diferite adâncimi ale solului (0-20 cm și 20-40 cm).....	75

Fig. 3.11. Concentrația metalelor: a) Zinc, b) Cupru, c) Nichel, d) Plumb, e) Cadmiu și f) Mercur în probele prelevate din zona Ramsar „Nistrul de Jos”	76
Fig. 3.12. Utilizarea terenurilor în districtul bazinului hidrografic Nistru [137]	77
Fig. 3.13. Degradarea DDT în DDE (stânga) și DDD (dreapta) [158]	79
Fig. 3.14. Variația concentrației POPs (2010 vs 2020) [168].....	79
Fig. 3.15. Locația de prelevare a probelor de apă din: a) s. Coșnița, r. Dubăsari b) s. Puhăceni, r. Anenii Noi și c) s. Jora de Jos, r. Orhei.....	81
Fig. 3.16. Locațiile de prelevare a probelor de apă pentru determinarea metalelor	83
Fig. 3.17. Concentrația metalelor analizate în probele de apă, $\mu\text{g/L}$	84
Fig. 4.1. Schema experimentală utilizată în studiu	87
Fig. 4.2. Variația concentrațiilor substanțelor POPs în experimentul pe bio-remediere a solurilor poluate (proba martor, varianta 1 și varianta 2).....	88
Fig. 4.3. Ponderea concentrației remanente în modelele analizate	89
Fig. 4.4. Compoziția nevertebratelor în funcție de modul de nutriție în solul analizat	90
Fig. 4.5. Numărul total de microorganisme pe variante de sol, UFC x 10^6 pe 1 gram de sol, 1 ciclu de remediere.....	92
Fig. 4.6. Numărul total de microorganisme pe variante de sol, UFC x 10^6 pe 1 gram de sol, 3 cicluri de remediere.....	93
Fig. 4.7. Concentrațiile grupelor funcționale ale pectinelor :a) cantitatea grupelor funcționale și b) calitatea grupurilor funcționale, pentru amestec de pectine (măr și sfeclă) diferite: P- pectină intactă, P- H_2O_2 - Pectină oxidată cu peroxid de hidrogen, P- H_2O_2 -MW - Pectină oxidată în H_2O_2 concentrat și microunde	96
Fig. 4.8. Concentrațiile grupelor funcționale ale pectinelor :a) cantitatea grupelor funcționale și b) calitatea grupurilor funcționale, pentru pectină de măr: P- pectină de măr intactă, P- H_2O_2 - Pectină de măr oxidată cu peroxid de hidrogen, P- H_2O_2 - O_3 -pectină oxidată cu ozon în H_2O_2 concentrat.....	96
Fig. 4.9. Izoterma de adsorbție a ionilor Pb^{2+} pe amestecul comercial de pectină din măr și sfeclă de zahăr (proba inițială)	98
Fig. 4.10. Izoterma de adsorbție a ionilor Pb^{2+} pe amestecul comercial de pectină din măr și sfeclă de zahăr oxidată cu H_2O_2	98
Fig. 4.11. Izoterma de adsorbție a ionilor Pb^{2+} pe amestecul comercial de pectină din măr și sfeclă de zahăr oxidată cu H_2O_2 și microunde.....	98
Fig. 4.12. Izoterma de adsorbție a ionilor Pb^{2+} pectină din măr comercială.....	99
Fig. 4.13. Izoterma de adsorbție a ionilor Pb^{2+} pectină din măr comercială oxidată cu O_3 în H_2O_2	99
Fig. 4.14. Cinetica sorbției ionilor de mercur (II) pe pectină de măr oxidată.....	99
Fig. 4.15. Izoterma de adsorbție a ionilor Hg^{2+} pe pectina de măr intactă	100
Fig. 4.16. Izoterma de adsorbție a ionilor de Hg^{2+} pe pectina de măr oxidată.....	100

LISTA TABELELOR

Tabelul 1.1. Concentrațiile diverșilor compuși organici persistenti în probele de apă, sedimente sau sol din Republica Moldova, România și Ucraina.....	38
Tabelul 1.2. Concentrațiile metalelor observate în probele de apă din Republica Moldova, România și Ucraina	39
Tabelul 1.3. Concentrațiile metalelor observate în probele de sol și sedimente în Republica Moldova, România sau Ucraina	40
Tabelul 1.4. Efectele asupra organismelor vii a compușilor organoclorurați [130].....	45
Tabelul 1.5. Exemple ale impactului negativ al poluării solurilor și apelor asupra sănătății, mediului și activității economice [131].....	45
Tabelul 2.1. Concentrația inițială a soluțiilor de metale.....	52
Tabelul 2.2. Concentrațiile soluțiilor de calibrare pentru determinarea metalelor în sol	52
Tabelul 2.3. Parametri tehnici de analiză a metalelor prin SAA în flacără	56
Tabelul 2.4. Parametri tehnici de analiză a metalelor prin SAA THGA	57
Tabelul 2.5. Indicii de calitate ai cărbunilor activi utilizați.....	58
Tabelul 2.6. Compoziția adaosului utilizat.....	60
Tabelul 2.7. Condițiile de desfășurare a experimentului [151].....	61
Tabelul 3.1. Concentrațiile de POPs în probele de sol analizate, mg/kg.....	65
Tabelul 3.2. Valorile coeficientului de determinare dintre concentrațiile grupurilor POPs, DDTs și HCHs	68
Tabelul 3.3. Concentrațiile de POPs în eșantioanele analizate, mg/kg	70
Tabelul 3.4. Concentrațiile de metale în probele de sol analizate, (mg/kg)	73
Tabelul 3.5. Valorile determinate pentru parametri chimici analizați în probele de apă	82
Tabelul 3.6. Concentrațiile de metale și alți parametri chimici în probele de apă analizate	84
Tabelul 4.1. Concentrația totală a substanțelor din grupul POPs pe cicluri experimentale, mg/kg	89
Tabelul 4.2. Diversitatea nevertebratelor (ex m ⁻²) la nivel de familie în materialul de sol de pe teritoriul depozitului Slobozia-Dușca.....	91
Tabelul 4.3. Suprafața specifică și volumul total al porilor pectinei intacte și oxidate cu ozon în peroxid de hidrogen concentrat [179]	97
Tabelul 4.4. Valoarea adsorbției ionilor de Pb ²⁺ și Hg ²⁺ pe pectinele studiate, mg-echiv/g	100

LISTA ABREVIERILOR

BPC	Bifenili policlorurați
CAG	Cărbune activat granulat
CMA	Concentrație maximă admisibilă
CMUM	Capacitatea maximă de umiditate moleculară
DBHN sau DBH Nistru	Districtul bazinului hidrografic Nistru
DDT	Dicloro-difenil-triclorețan
HAP	Hydrocarburi aromatice policiclice
HCH	Hexaclorciclohexan
HG	Hotărâre de Guvern
LOD	Limita de Detecție
LOQ	Limita de cuantificare
MG	metale grele
NA	Nu este aplicabil
ND	Nedetectabil
ODD	Obiectiv de Dezvoltare Durabilă
ONU	Organizația Națiunilor Unite
POC	Pesticide organice clorurate
POPs	Poluanți organici persistenti
REP	Responsabilitatea extinsă a producătorului
RM	Republica Moldova
S	Deviația standard
SHS	Serviciul Hidrometeorologic de Stat
SS	Soluție stoc
u.a.m.	unități atomice de masă
UNEP	Programul Națiunilor Unite pentru Mediu
ΣPOPs	Suma concentrației compușilor POPs analizați

INTRODUCERE

Actualitatea și importanța temei abordate

Dezvoltarea tot mai accelerată a economiei și industriei din ultimul secol își pune amprenta asupra mediului înconjurător: asupra atmosferei, hidrosferei, litosferei. Principalele componente ale biosferei – solul și apa- au și ele de suferit. Poluarea solului și a apelor naturale cu substanțe toxice și persistente are consecințe grave asupra ecosistemelor terestre și acvatice și a sănătății umane. Aceste substanțe pot persista în mediu timp îndelungat și pot avea efecte adverse asupra biodiversității, a calității apei și a solului, precum și asupra sănătății umane, inclusiv prin acumulare în lanțurile alimentare. Într-o regiune precum districtul bazinului hidrografic Nistru, unde agricultura și industria pot contribui la poluare, este crucial să se evalueze și să se gestioneze corect aceste surse de poluare.

Poluarea care până în secolele XVIII-XIX era dominată de cea naturală și nu era considerată o amenințare, a început a fi înlocuită de poluarea antropogenă. Aceasta rezultă din folosirea și valorificarea resurselor naturale, de la emisiile gazoase ce duc la depunerea poluanților pe suprafața solului, de la scurgerile industriale și depunerile de la precipitații. Acutizarea acestei probleme a dus la întreprinderea unor acțiuni din partea organizațiilor internaționale. În acest context, comunitatea țărilor europene a adoptat un șir de documente normative care prevăd depoluarea și decontaminarea mediului.

O perioadă îndelungată a fost adoptat și utilizat pe larg principiul „poluatorul plătește”, fiind penalizată acțiunea de poluare și nu prevenirea acesteia, fiind impusă responsabilitatea asupra poluatorului. Cel mai recent act legislativ adoptat este Directiva 96/61/CE privind prevenirea și controlul integrat al poluării [1]. La nivel național, este respectat același principiu „poluatorul plătește” prin Legea privind plata pentru poluarea mediului. La fel sunt stipulate în Codul subsolului și în cel funciar, acțiunile de prevenire a poluării. Este valabilă Legea privind deșeurile [2] în calitate de instrument de prevenire a poluării mediului.

La momentul actual este promovat principiul responsabilității extinse a producătorului (REP) care reprezintă un concept în cadrul căruia producătorii sunt responsabilizați pentru gestionarea adecvată a produselor lor pe întregul ciclu de viață, inclusiv la etapele de producție, distribuție, consum și eliminare a deșeurilor [3]. Aceasta implică responsabilitatea producătorilor pentru reciclarea, tratarea și/sau eliminarea corectă a produselor lor în scopul protejării mediului și prevenirii poluării. La nivel global, conceptul de responsabilitate extinsă a producătorului a devenit din ce în ce mai relevant în contextul problemelor globale precum poluarea cu plastic și impactul schimbărilor climatice. Multe țări și organizații internaționale încurajează implementarea REP ca o modalitate eficientă de gestionare a deșeurilor și promovare a unei economii circulare.

În ceea ce privește Republica Moldova, responsabilitatea extinsă a producătorului poate juca un rol crucial în abordarea problemelor legate de gestionarea deșeurilor, protecția mediului și promovarea unei dezvoltări durabile. Republica Moldova se confruntă cu provocări în gestionarea deșeurilor, inclusiv lipsa infrastructurii adecvate pentru reciclare și tratarea deșeurilor, precum și poluarea crescută a apelor și solurilor.

În conformitate cu Legea apei nr. 272 adoptată în anul 2011, gestionarea resurselor de apă în Republica Moldova este efectuată în baza principiului bazinului hidrografic: Nistru și Dunăre-Prut-Marea Neagră, în limitele hotarelor Republicii Moldova [4]. Districtul bazinului hidrografic Nistru ocupă circa 59% din teritoriul țării, incluzând, administrativ, 39 de orașe și 554 sate, concentrând în subsolul său cca 80% din resursele de exploatare ale apelor subterane ale țării. Planul de gestionare al DBH Nistru a fost aprobat în 2017 [5]. În conformitate cu Planul de acțiuni inclus în Planul de gestionare, obiectivul specific 3.2.1 include necesitatea evaluării impactului poluării cu poluanți organici persistenti în bazinele râurilor mici în hotarele DBH Nistru [5]. Raportul privind realizarea măsurilor incluse în Planul de acțiuni pentru perioada 2017-2022, marchează această activitatea ca fiind una nerealizată.

Poluarea solului și a apelor poate avea și consecințe socio-economice semnificative, afectând agricultura, pescuitul, turismul și alte sectoare economice, precum și calitatea vieții și bunăstarea comunităților locale din DBH Nistru.

Districtul bazinului hidrografic Nistru este o zonă cu o bogată biodiversitate și resurse naturale importante, inclusiv fluviul Nistru, care reprezintă una dintre cele mai importante resurse de apă din Republica Moldova. Protejarea și conservarea acestor resurse naturale sunt vitale pentru menținerea echilibrului ecologic și pentru asigurarea sustenabilității socio-economice în regiune și pentru comunitățile locale.

În fața creșterii poluării și a presiunilor asupra mediului, este necesară identificarea și implementarea unor soluții eficiente și sustenabile pentru remedierea poluării solului și a apelor. Adoptarea unor metode eficiente de remediere, cum ar fi metodele adsorbționale, poate contribui la reducerea impactului negativ al poluării asupra ecosistemelor și asigurarea utilizării durabile a resurselor naturale.

Studiul propus aduce contribuții semnificative la cunoașterea științifică în domeniul protecției mediului și al remedierii poluării. Investigarea nivelurilor de poluare, evaluarea eficacității metodelor de remediere și elaborarea recomandărilor practice vor aduce noi perspective și soluții în abordarea problemelor de mediu în regiunea specificată.

Studiul gradului de poluare a solului și a apelor naturale în DBH Nistru și utilizarea metodelor adsorbționale de remediere sunt teme deosebit de relevante și importante, având un

impact semnificativ asupra mediului, a sănătății umane și a dezvoltării socio-economice în regiunea respectivă.

Calitatea apei în Republica Moldova este reglementată prin Legea apelor [4] și Legea apei potabile [6]. Doar 51,5% din populația țării are acces la surse de apă gestionate sigur [7]. Calitatea redusă a apei potabile este caracteristică atât gospodăriilor casnice cât și instituțiilor publice sau private. Conform datelor oferite de Biroul Național de Statistică, în anul 2022, ponderea probelor de apă din sistemul centralizat a căror parametri fizico-chimici prezintă abateri de la normele sanitare a fost de 55%, iar pe parcursul perioadei 2005-2022 a variat în intervalul 52-72%, iar pentru probele de apă din sistemele decentralizate au variat între 73-86%, iar în anul 2022 reprezentând 78% din total probelor analizate [8]. În conformitate cu raportul de realizare a obiectivelor Strategiei naționale de alimentare cu apă și sanitație, aproximativ 72% din probele de apă din sursele subterane centralizate de alimentare cu apă sunt neconforme la parametrii sanitaro-chimici și cca 15% din probe sunt neconforme la parametrii microbiologici [9].

În conformitate cu Obiectivul Dezvoltării Durabile (ODD) 15, Republica Moldova și-a setat ținta voluntară națională Neutralitatea degradării terenurilor (NDT). În acest sens se urmărește îmbunătățirea conservării terenului/solului și reabilitarea ecologică a terenurilor degradate și a fâșiilor de protecție a terenurilor agricole până la 100% până în anul 2030 [10]. Conform Obiectivelor naționale privind neutralitatea degradării terenurilor [10], până în 2030 este setată ținta de a îmbunătăți conservarea terenului/solului și restaurarea ecologică a terenurilor degradate și a fâșiilor tampon de teren agricol până la 100%, fără pierderi nete a terenurilor/solurilor productive și pentru a îmbunătăți reziliența la secetă, capacitatea de adaptare și a serviciilor de biodiversitate pentru ecosistemele agricole. În acest sens sunt identificate câteva arii principale de intervenție printre care și remedierea a 1588 de terenuri poluate cu poluanți organici persistenți și prevenirea acumulării noi a pesticidelor, a altor substanțe periculoase și substanțe chimice.

În aceeași ordine de idei, conform ODD 6, Republica Moldova și-a luat angajamentul ca până în 2020 să se implementeze acțiuni și măsuri de protecție și restabilire a ecosistemelor acvatice, inclusiv păduri, zone umede, râuri și lacuri, iar până în 2030 se propune a se implementa un sistem integrat de gestionare a resurselor acvatice și o îmbunătățire a calității apei prin înlăturarea surselor de poluare de la depozitarea deșeurilor menajere, a substanțelor chimice și a deșeurilor toxice și periculoase, micșorarea cantității apelor reziduale netratate [11].

Pentru a reduce sau a îndepărta sursele de poluare este necesar de a înțelege care este situația actuală a resurselor acvatice și a celor funciare pentru a propune soluții de remediere a unor cazuri de poluare a acestor componente ale mediului.

Un pericol deosebit pentru starea de sănătate a populației și a factorilor mediului înconjurător îl prezintă substanțele din grupa de poluanți organici persistenti (POPs). În perioada anilor șaptezeci ai secolului trecut, preparatele organoclorurate din această grupă au fost pe larg utilizate în agricultură în calitate de insecticide și fungicide. Fiind introduse în mediu, astăzi aceste substanțe chimice se întâlnesc pretutindeni, inclusiv în țesuturile ființelor vii.

Convenția privind Poluanții Organici Persistenti (Convenția de la Stockholm) care a fost adoptată și deschisă spre semnare la Conferința Reprezentanților la Stockholm la 22 mai 2001, reglementează 12 dintre POPs-uri [12]. Republica Moldova a semnat Convenția de la Stockholm la 23 mai 2001 și a ratificat-o pe 19 martie 2004. Pentru prima dată Planul Național de Implementare a Convenției de la Stockholm și Strategia Națională de reducere și eliminare a POPs au fost aprobate pe 20 octombrie 2004 prin decizia guvernului nr. 1155 [13]. În anul 2023, acest plan a fost actualizat și aprobat la nivel național, care va urmări inventarierea, monitorizarea și minimizarea riscurilor asociate cu poluanții organici persistenti [14].

Absența unei supravegheri stricte asupra importului, transportului, depozitării și utilizării pesticidelor a dus la acumularea unei cantități semnificative de pesticide expirate sau interzise, reprezentând un pericol iminent pentru mediul înconjurător și sănătatea populației. În încercarea de a rezolva problema creșterii stocurilor de pesticide neutilizabile și interzise, în 1978 s-a construit un poligon de înhumare în apropierea comunei Cișmichioi. În perioada anilor 1978-1988 aici au fost depozitate cca 3940 de tone de pesticide, incluzând 654,1 tone de DDT.

Compușii DDT, de rând cu alți compuși, care sunt descriși ca poluanți organici persistenti, reprezintă o amenințare pentru sănătatea oamenilor și bunăstarea mediului. Acești compuși chimici, pe larg utilizați începând cu mijlocul secolului XX, prezintă proprietăți toxice, de bioacumulare și de persistență în componentele mediului, Convenția de la Stockholm reglementând consumul lor.

La începutul anilor '90, în gospodăriile agricole colective existau peste o mie de depozite pentru stocarea pesticidelor, iar în prezent în depozitele Republicii Moldova se găsesc aproximativ 1712 tone de pesticide inutilizabile și interzise [15]. Din acestea, 935 de tone de pesticide neidentificate sugerează că cantitatea de pesticide POPs ar putea fi mult mai mare decât cea identificată [16]. Cel mai mare pericol este că aceste substanțe toxice se găsesc în mare parte în localitățile țării, inclusiv în gospodăriile casnice. Luând în considerare, că impactul mediului ambiant asupra organismului uman este inevitabil, se impune necesitatea monitorizării conținutului poluanților organici în solurile din Republica Moldova, îndreptată spre reducerea riscului de acțiune a substanțelor toxice prin diminuarea impactului lor asupra organismelor vii.

Soluționarea problemei de poluare a mediului cu substanțe organice persistente și alți poluanți poate implica utilizarea unei varietăți de metode de remediere, care pot fi aplicate în funcție de natura și amploarea poluării. Printre aceste metode se numără:

a. De biodescompunere: utilizarea microorganismelor sau a enzimelor pentru a descompune și a transforma substanțele organice persistente în compuși mai puțin toxici sau nepericuloși. Procesul de biodescompunere poate avea loc natural în mediu sau poate fi stimulat și accelerat prin adăugarea de microorganisme specifice sau de nutrienți [17-19].

b. De fitoremediere: utilizarea plantelor (cum ar fi trestia sau alte plante) pentru a absorbi și a metaboliza substanțele organice persistente din sol sau apă. Plantele pot fi cultivate în zonele afectate de poluare pentru a reduce concentrațiile de substanțe toxice din mediu [18, 20, 21].

c. De extracție cu solvenți: utilizarea solvenților organici pentru a extrage substanțele organice persistente din sol sau apă. Substanțele extrase pot fi apoi tratate sau eliminate în mod corespunzător, reducând astfel concentrația poluantului în mediu.

d. De tratamente chimice: utilizarea anumitor substanțe chimice pot fi folosite pentru a degrada sau a neutraliza compușii organici persistenti din mediu. Aceste tratamente pot implica oxidarea, reducerea sau alte reacții chimice care transformă poluantul în produși mai puțin toxici sau nepericuloși.

e. De adsorbție: utilizarea unor materiale adsorbante (cum ar fi cărbunele activat, zeoliții sau anumite tipuri de argilă) pentru a capta și a reține substanțele organice persistente din mediu. Materialele sorbente pot fi utilizate pentru tratarea solurilor, a apelor subterane sau de suprafață, contribuind la reducerea concentrațiilor de poluanți.

Acestea sunt doar câteva exemple de metode de remediere a poluării mediului cu substanțe organice persistente, iar selecția și implementarea unei anumite metode depind de caracteristicile specifice ale poluării și de condițiile locale. De multe ori, o abordare integrată care combină mai multe metode de remediere poate fi cea mai eficientă în rezolvarea problemei de poluare.

Scopul acestei lucrări este investigarea gradului de poluare a solului și apelor naturale în districtul bazinului hidrografic Nistru și cercetarea privind utilizarea metodelor sorbționale ca modalitate de remediere a poluării.

Obiectivele cercetării:

1. Analiza factorilor și principalelor surse de poluare a solului și apelor naturale în DBH Nistru.

2. Caracterizarea chimică și a probelor de sol și apă prin determinarea concentrațiilor de poluanți, inclusiv metale grele și compuși organici persistenti, utilizând metode analitice avansate.
3. Evaluarea variației concentrațiilor de POPs din sol în timp, pentru a determina tendințele de acumulare și degradare, corelată cu identificarea și caracterizarea surselor majore de poluare a ecosistemelor din regiune.
4. Evaluarea eficienței diferitelor materiale în eliminarea poluanților organici și anorganici din sol și apă.
5. Analiza costurilor și beneficiilor aplicării metodelor selectate, cu accent pe eficiența lor în reducerea impactului poluării.
6. Elaborarea recomandărilor practice pentru gestionarea și remedierea poluării solului și apei în DBH Nistru, pentru luarea deciziilor la planificarea și implementarea măsurilor de protecție a mediului și de gestionare a riscurilor asociate poluării, atenționând autoritățile locale, operatorii industriali și fermierii.

Ipoteza de cercetare se bazează pe faptul că în cadrul DBH Nistru nivelul de poluare a solului și apelor naturale este unul semnificativ, influențat de activitățile antropice, în special de sursele agricole, care contribuie la acumularea poluanților organici persistenti (POPs) și a metalelor grele. Studiul stării actuale și utilizarea materialelor sorbente poate reduce semnificativ concentrațiile de poluanți organici persistenti și de metale grele din sol și apă în DBH Nistru, contribuind la remedierea poluării și restabilirea calității mediului înconjurător.

Sinteza metodologiei de cercetare și justificarea metodelor de cercetare.

Metodologiile și metodele de cercetare au fost selectate în corespundere cu obiectivele trasate, vizând atât analiza teoretică a literaturii de specialitate, cât și investigațiile experimentale propriu-zise. Prin urmare, documentarea, sistematizarea informației, compararea, studiul statistic și analiza critică au reprezentat instrumentele teoretice principale folosite în evaluarea bibliografică a poluării componentelor de mediu cu POPs și metale.

Determinările compoziției chimice s-au realizat prin metode standardizate (naționale și/sau internaționale) de spectrometrie și cromatografie, precum și procedurilor operaționale interne aprobate anterior. Astfel, pentru POPs s-au folosit atât cromatografia gazoasă cu detector de captură de electroni (GC-ECD), cât și cromatografia cuplată cu spectrometria de masă, conform specificațiilor internaționale (ISO 10382, ISO/IEC 17025). Pentru metalele grele (Cd, Pb, Ni, Cu, Zn etc.), s-a recurs la spectrometria de absorbție atomică în flacără și cu cuptor de grafit (SAA), metodă care permite atât determinarea concentrației lor la nivel de urme, cât și controlul exact al parametrilor de lucru.

Modelarea interacțiunilor chimice și studiul proceselor de remediere s-au bazat pe folosirea procedurilor adsorbționale, precum și a metodelor biologice (testarea biodiversității micro- și macrofaunei din sol). Alegerea acestor metode a fost dictată de necesitatea evaluării integrale a ecosistemelor afectate, dar și de diversitatea compușilor chimici (inclusiv substanțe organoclorurate și derivați metalici cu potențial toxic sporit).

Pentru validarea rezultatelor experimentale, au fost efectuate analize comparative, pornind de la probe martor prelevate din zone nepoluate, și s-a recurs la proceduri standard de asigurare și control al calității (calibrare cu soluții etalon, determinări paralele și seturi de replici). Interpretarea ulterioară a fost susținută de softuri specializate de procesare (de tip ChemStation, WinLab 32 for AA). S-au aplicat metode statistice de analiză a datelor prin utilizarea MS Excel.

Metodele de laborator au fost completate de cele de teren, incluzând prelevarea riguroasă a probelor de sol (conform SM SR ISO 18400) și a probelor de apă (SM SR ISO 5667-6), respectiv identificarea locurilor cu grad de poluare istorică (foste depozite de pesticide, zone industriale, spații agricole intens exploatate). Prin urmare, selecția instrumentelor de cercetare, corelată cu rigurozitatea procedurilor de eșantionare și analiză, asigură fundamentul științific necesar pentru evaluarea exactă a stării calității mediului și pentru elaborarea unor recomandări viabile de remediere și protecție a solului și a apelor naturale din regiune.

Noutatea și originalitatea științifică. Cercetările realizate contribuie la aprofundarea cunoștințelor privind gradul de poluare a solului și apelor naturale din DBH Nistru și la dezvoltarea unor metode eficiente de remediere bazate pe procese sorbționale. În cadrul studiului au fost obținute date noi referitoare la distribuția spațială și concentrațiile poluanților specifici, evidențiindu-se factorii determinanți ai contaminării. Pentru prima dată, este documentată evoluția temporală a poluării cu POPs în solurile din DBH Nistru în cazul lipsei intervenției de remediere a acestor soluri.

În comparație cu studiile existente la nivel național și internațional, aceste cercetări aduc o contribuție inovatoare prin aplicarea unor tehnici moderne de remediere bazate pe adsorbție, utilizând materiale autohtone, inclusiv din surse naturale, ca agenți de remediere biodegradabili. Această metodă este implementată la nivel de laborator și poate constitui baza unor soluții valabile pentru reducerea poluării solului și a apei, la nivel național. Acest aspect permite formularea unor recomandări practice pentru politici publice și strategii de remediere, aplicabile nu doar în Republica Moldova, ci și în alte regiuni cu probleme ecologice asemănătoare.

Problema științifică soluționată

Problema științifică soluționată în această lucrare constă în identificarea și evaluarea nivelurilor și surselor principale ale poluării solului și a apelor naturale în districtul bazinului

hidrografic Nistru, și studierea tehnicilor de remediere disponibile și a limitelor acestora, ceea ce a condus la identificarea metodelor sorbționale de remediere, adecvate pentru reducerea poluării cauzate de poluanții organici persistenti și metalele grele.

Semnificația teoretică a lucrării constă în contribuția sa la determinarea gradului de poluare a solului și apelor naturale în DBH Nistru, precum și în dezvoltarea și aplicarea unor metode sorbționale pentru remedierea acestora. Studiul își propune să extindă cunoștințele existente privind utilizarea proceselor de sorbție pentru remedierea poluării, identificând materiale eficiente și fezabile pentru depoluarea solului și a apei. De asemenea, lucrarea aduce o contribuție semnificativă domeniului chimiei mediului prin corelarea nivelurilor de poluare cu sursele antropice și naturale, oferind astfel un suport teoretic solid pentru măsurile de remediere și gestionare sustenabilă a resurselor de apă și sol. Prin urmare, rezultatele obținute în această teză de doctorat pot servi drept bază pentru cercetări viitoare în domeniul protecției mediului, contribuind la dezvoltarea unor strategii de management al poluării adaptate condițiilor specifice ale DBH Nistru.

Valoarea aplicativă a lucrării constă în contribuția la completarea bazei de date naționale cu acces deschis privind poluarea cu poluanți organici persistenti (POPs), furnizând date relevante despre distribuția și concentrația acestora în sol și ape. Aceste informații sunt esențiale pentru dezvoltarea politicilor de mediu și a strategiilor de remediere, facilitând luarea unor decizii argumentate la nivel național și regional. De asemenea, lucrarea aduce o contribuție semnificativă la creșterea gradului de informare a populației cu privire la impactul poluării și la măsurile de prevenire și remediere. Prin diseminarea rezultatelor cercetării și promovarea soluțiilor identificate, se pot sensibiliza comunitățile locale și factorii de decizie asupra necesității protejării resurselor naturale.

Studiul oferă soluții concrete pentru reducerea concentrației poluanților în medii acvatice și terestre, având un impact direct asupra protecției ecosistemelor și sănătății populației. Materialele sorbente studiate pot fi implementate în procese tehnologice destinate tratării apei și solului, având potențialul de a fi utilizate în stațiile de epurare și în proiectele de refacere a terenurilor contaminate. Astfel, lucrarea nu doar că aduce o contribuție teoretică semnificativă, ci oferă și soluții practice pentru reducerea impactului poluării asupra mediului și societății.

Implementarea rezultatelor științifice. Rezultatele științifice au contribuit la completarea bazei de date naționale privind poluarea cu POPs (<https://www.moldovapops.md/infomanagement/default.htm>). Prin această contribuție, rezultatele tezei devin un instrument esențial pentru autoritățile de mediu și instituțiile de cercetare, ajutând la elaborarea unor strategii de prevenire și remediere bazate pe date științifice actualizate.

În comparație cu studiile existente la nivel național și internațional, acest studiu aduce o contribuție inovatoare prin modificarea metodelor existente de remediere a solului, prin adăugarea cărbunelui activ în procesul tehnologic, și testarea în condiții de laborator, utilizând materiale autohtone, inclusiv din surse naturale ca agenți de remediere biodegradabili.

Cercetările privind utilizarea sorbenților autohtoni au contribuit la obținerea unui brevet de invenție. Rezultatele au devenit și parte componentă a 4 proiecte internaționale (NANOMED H2020 nr. 734641, MONITOX BSB27 (2018-2021) Bilateral Moldova Italia (2015-2016), INPOLDE MIS ETC 1676) și a 3 proiecte naționale (ANCD/20.80009.7007.20, CSSDT/15.817.02.16A, CSSDT/15.817.02.19A).

Aprobarea rezultatelor. Rezultatele obținute la tema tezei sunt publicate în 51 de lucrări științifice: o monografie colectivă, 1 carte cu caracter informativ, 1 brevet de invenție, 3 articole în reviste cu factor de impact, patru articole în reviste din străinătate recunoscute, 1 articol în reviste naționale de categoria A (fără coautori), 8 articole și contribuții în alte culegeri de lucrări științifice și 32 de teze și rezumate naționale (1) și internaționale (31).

Rezultatele științifice au fost comunicate și diseminate în cadrul evenimentelor științifice naționale și internaționale (conferințe, workshopuri, simpozioane): 2023 - Advanced materials to reduce the impact of toxic chemicals on the environment and health, Moldova; 2022 - Ecological chemistry ensures a healthy environment, Moldova; 2020 - Environmental Challenges in the Black Sea Basin: Impact on Human Health, România; 2020 - Environmental Toxicants in Freshwater and Marine Ecosystems in the Black Sea Basin BSB27-MONITOX, Grecia; 2019 - MONITOX International Symposium "Deltas and Wetlands", România; 2019 - Achievements and perspectives of modern chemistry, Moldova; 2017, 2022: Ecological and environmental chemistry, Moldova; 2016 - Balkan Workshop on Applied Physics, 18th International Conference on Heavy Metals in the Environment; 2015 - 6th European Bioremediation Conference, Grecia;; 2015 - Int. Conf. "Environment and climate change: from visions to actions" Moldova; 2014, 2015, 2016 - Tendințe contemporane ale dezvoltării științei: viziuni ale tinerilor cercetători, Moldova;

Rezultatele științifice au fost recunoscute prin Diploma de onoare a Institutului de chimie în anii 2017, 2018, Medalia de aur la Salonul de Carte Euroinvent 2021 (Iași, România), Medalia de aur Euroinvent 2021 (Iași, România), Diploma de onoare a Academiei de Științe din Moldova (2023), Diploma de grațitudine UTM (2023), Diploma Black Sea Young Ambassador ai Moldovei în perioada 2020-2022.

Sumarul capitolelor tezei.

Capitolul 1. Acest capitol oferă o analiză cuprinzătoare a stadiului actual al poluării în districtul bazinului hidrografic Nistru, cu accent pe sursele de poluare și pe poluanții prezenți în sol și apă. Prin utilizarea unor metode avansate de analiză, se determină concentrațiile de poluanți organici persistenți și metale, identificându-se principalele surse de poluare și impactul lor asupra mediului și sănătății.

Capitolul 2 include descrierea principalilor reagenți chimici și echipamentelor folosite pentru realizarea experimentelor, a metodologiilor și tehnicilor utilizate pentru colectarea și analiza datelor, incluzând detalii despre prelevarea probelor, tehnicile analitice și caracterizarea cărbunilor activi utilizați în cercetări. Este prezentat procedeul de preparare a probelor pentru măsurarea concentrației compușilor și elementelor studiate folosind cromatografia gazoasă și spectrometria de absorbție atomică.

În Capitolul 3 sunt prezentate rezultatele analizei nivelurilor de poluare, evidențiind gradul de contaminare cu substanțe organice persistente și metale. Este analizată distribuția spațială a poluanților și este evaluat impactul lor asupra ecosistemelor și sănătății umane. Pentru prima dată sunt prezentate rezultatele efectului temporal asupra concentrației și compoziției POPs din siturile contaminate în Republica Moldova, precum și prezența metalelor în componentele de mediu analizate.

În Capitolul 4 este descrisă utilizarea metodelor sorbționale pentru remedierea poluării solului și apei, fiind analizată eficacitatea diferiților sorbenți în eliminarea poluanților specifici și oferind o evaluare comparativă a performanței acestora. În ceea ce privește solul, studiul se concentrează pe testarea diverselor materiale adsorbționale pentru îndepărtarea poluanților organici persistenți (POPs), având ca obiectiv elaborarea unor tehnologii eficiente și accesibile pentru remedierea zonelor contaminate. Pe de altă parte, cercetarea privind apa analizează utilizarea pectinei, atât în forma sa intactă, cât și modificată, ca sorbent pentru eliminarea metalelor grele din sursele de apă. Rezultatele experimentale evidențiază capacitatea de adsorbție a acestor materiale și posibilitățile de aplicare practică în procesele de depoluare. Studiile realizate oferă astfel un suport științific pentru dezvoltarea unor soluții tehnologice inovatoare, menite să reducă impactul poluării asupra mediului și să contribuie la gestionarea durabilă a resurselor naturale.

1. POLUAREA SOLULUI ȘI A APELOR NATURALE

1.1. Poluarea solului și a apei - o problemă de mediu mondială

Poluarea solului: factori, consecințe și importanța protecției lui. Solul reprezintă o componentă complexă a mediului. Totalitatea solurilor și componentelor lui alcătuiesc pedosfera, care îndeplinește patru funcții importante:

- 1) este un mediu pentru creșterea plantelor,
- 2) este o cale de purificare, livrare și stocare a apei,
- 3) poate modifica atmosfera pământului,
- 4) este un mediu de viață pentru organismele vii, care la rândul lor modifică compoziția solului.

Cercetătorii utilizează indicatorii de calitate pentru evaluarea funcționării solului, deoarece această capacitate a solului nu poate fi caracterizată (măsurată) direct. Există trei categorii de indicatori care descriu proprietățile solului: chimici, fizici și biologici. Pentru o descriere completă a acestor proprietăți este necesară o interpretare integrată a indicatorilor sus numiți.

Indicatorii chimici au funcția de a realiza ciclul nutrienților, stabilirea relațiilor de apă și au capacitatea de tampon. Cei fizici asigură stabilitatea fizică, habitatul și contribuie la relațiile de apă. Și în sfârșit, cei biologici asigură biodiversitatea, ciclul nutrienților și filtrarea [22].

Poluarea solului se poate referi la apariția oricărui elemente chimice în mediul natural al solului. Poluarea solului apare atunci când concentrațiile unor elemente depășesc concentrațiile lor prezente în mod natural în sol sau dacă concentrațiile unor astfel de elemente nu există în mod natural în anumite medii [23].

În mod obișnuit, prezența excesivă a elementelor chimice în raport cu conținutul lor natural provoacă poluarea solului, ceea ce rezultă în risc față de organismele vii, sănătatea umană și ecosistem, în general. O locație este considerată poluată atunci când poluarea este dovedită, și este diferită de un loc potențial poluat. Acesta din urmă este un loc în care poluarea solului este suspectată, dar nu este verificată. În plus, în siturile poluate este prezent un risc potențial pentru oameni și mediu, în timp ce în siturile potențial poluate ar trebui investigat orice risc de impact negativ asupra ecosistemului și a mediului. Mai mult, remedierea siturilor poluate ar putea fi solicitată în funcție de riscul general și utilizarea acestui teren, în timp ce remedierea nu poate fi aplicată terenurilor potențial poluate [24].

Poluarea solului în mediu ar putea apărea din cauza proceselor naturale și a activității antropice. În prezent, poluarea solului are loc aproape exclusiv ca urmare a activității omului. Cele mai importante surse antropice de poluare și contaminare se referă la eliminarea deșeurilor, activitățile industriale și comerciale, depozitări și deversări de combustibili de la transport sau de

diferite substanțe chimice pe uscat, eliminarea necorespunzătoare a deșeurilor nucleare sau eliberări de materiale radioactive din cauza unui accident, etc. [25-28].

Poluarea solului poate fi punctiformă sau difuză. Poluarea punctiformă se întâmplă într-o anumită locație, fiind cauzată de unul sau mai mulți factori, cum ar fi depozitarea neadecvată a deșeurilor, minerit, activități militare sau unele accidente în urma cărora sunt introduse în sol cantități excesive de poluanți.

Poluarea difuză are loc prin dispersia cantităților mici de poluanți pe o suprafață mare, astfel că ei se depun în sol, care funcționează ca un bazin de acumulare. Acest tip de poluare are loc ca rezultat al activității umane și de la sursele de dispersie. Cele mai importante căi responsabile de introducerea difuză a poluanților în sol sunt: depunerea atmosferică, agricultura și inundațiile. Aceste căi pot fi și surse de poluare punctiformă. Acest tip de poluare este complicat de a fi analizat și urmărit. În calitate de exemple de așa poluanți ar fi metalele grele, ierbicidele sau pesticidele utilizate în agricultură.

Tot mai mult agricultura și creșterea productivității este bazată pe introducerea în sol a fertilizanților sintetici și a produselor care protejează roada, cât și pe diverse practici agricole care pot rezulta în erodarea și poluarea solului. Eroziunea stratului superior al solului, la rândul său, reduce productivitatea, astfel afectând bunăstarea fermierilor. Eroziunea afectează și biodiversitatea ecosistemului, deoarece stratul superior de sol este locul de habitare a unui număr mare de organisme vii. În același mod, introducerea excesivă a fertilizanților minerali sau a pesticidelor rezultă în poluarea solului cu așa elemente cum ar fi cadmiul sau cuprul, ceea ce afectează modul de funcționare a ecosistemul solului.

Totodată, ecosistemul solului nu se modifică neapărat ca urmare a schimbării condițiilor externe sau modului de utilizare, deoarece solul are capacitatea de rezistență (sau reziliență) față de efectele condițiilor potențial dăunătoare sau a utilizării necorespunzătoare, sau de a filtra materialele nocive adăugate la acesta. În parte, această capacitate a solului de tamponare a consecințelor intrărilor și modificărilor condițiilor externe apare deoarece solul este un material extrem de complex și variat, cu multe proprietăți diverse și interacțiuni între proprietățile solului. Această natură complexă și dinamică face adesea dificilă distincția între schimbările rezultate din dezvoltarea naturală și schimbările datorate influențelor externe nenaturale [23].

Prin procesele de eroziune a solului sau inundații, unii poluanți pot ajunge în cursurile de apă, se pot infiltra în apele subterane și se pot răspândi în alte medii. La fel, practicile de gestionare a deșeurilor, cum ar fi depozitarea sau împrăștierea apelor uzate pe teren, pot duce la introducerea poluanților și contaminanților, inclusiv micro plasticului, în sol [24].

Unele procese ale degradării solurilor pot fi observate direct (eroziunea, alunecările de teren, micșorarea conținutului de materie organică), procesele de poluare sau cele de compactare nu pot fi observate direct, în așa mod ele pot funcționa în calitate de hazard ascuns.

Poluarea difuză are asociate multe incertitudini. Aceasta se exprimă prin multitudinea și diversitatea poluanților (mai ales poluanții organici persistenți, care se dezvoltă odată cu evoluția agriculturii) și transformarea acestora în sol în diverși produși de descompunere prin intermediul proceselor biologice. În acest context există dificultăți în modalitatea de a-i identifica și monitoriza.

Poluarea solului depinde de proprietățile acestuia, deoarece ele dictează mobilitatea, disponibilitatea, timpul de păstrare în sol și nivelul de poluare. În așa mod efectele poluanților nu sunt manifestate imediat, fapt datorat capacității colului de a păstra, imobiliza și a transforma acești compuși [25,29].

Pentru a evalua atât calitatea solurilor sunt stabilite limite de concentrații maxime pentru anumiți parametri chimici în sol. În acest sens sunt elaborate acte legislative normative sau standarde de calitate, în care sunt incluși indicatorii și valorile de referință, care pot fi atât valori minime, maxime, cât și valori de evaluare sau de intervenție. În unele țări aceste acte includ o listă desfășurată a indicatorilor, iar pentru alte țări aceste liste sunt destul de laconice. Concentrațiile maxim admisibile (CMA) servesc în calitate de nivel de referință în baza cărora poate fi evaluată starea solului, fiind identificați poluanții.

Astfel, de cele mai dese ori sunt stabilite CMA pentru metale în sol (arsen, bariu, beriliu, cadmiu, cobalt, crom, cupru, mercur, mangan, molibden, nichel, plumb, stibiu, seleniu, staniu, telur, vanadiu și zinc) [30-41].

Pentru poluanții organici, cum ar fi pesticidele organoclorurate (DDT, DDE, DDD, α -HCH, β -HCH, γ -HCH, aldrin, endrin, dieldrin, endosulfan, clordan, heptaclor, heptaclor epoxid) acestea sunt mai puțin descrise [31-33, 37-40].

În pofida faptului că cele mai multe țări implementează programe sau planuri de lungă durată de monitorizare a solurilor, nu există încă un sistem armonizat de monitorizare și nivelul de poluare difuză nu este evaluat [28].

Adițional poluanților cunoscuți și reglementați, în ultimii ani a existat o îngrijorare crescândă față de poluanți emergenți, cum ar fi substanțele chimice organice persistente utilizate în protecția plantelor care poluează și solurile de pe continentul european, dar și din alte țări de pe mapamond. În funcție de impactul lor potențial, este foarte probabil să fie necesare noi măsuri pentru protejarea mediului și a sănătății umane. Poluarea nu este întotdeauna legată de sursele locale de poluare. Vântul și ploaia pot transporta poluanții care se pot depune chiar și în cele mai

inaccesibile părți ale lumii. Odată ce ajung în sol, similar cu ceea ce se întâmplă în lacuri și oceane, poluanții se pot acumula în timp și pot afecta aceste ecosisteme.

Pentru a evalua gradul de poluare, în prezent sunt elaborate și implementate câteva platforme de colectare a datelor și urmărirea parametrilor biologici și fizico-chimici ai solului.

Astfel țările membre ale Uniunii Europene fac parte dintr-o rețea Thematic Strategy on Soil Protection [28], de asemenea se evaluează investigările siturilor potențial poluate în aceste țări. Conform raportului elaborat de Centrul comun de Cercetare (JRC) sunt identificate circa 2,8 milioane de situri care au fost sau sunt poluate (Figura 1.1), și cca 40% din țări au un registru național al acestor situri, doar în 4 țări nu există un registru oficial al siturilor poluate (Slovenia, România, Malta, Macedonia de Nord) [42].

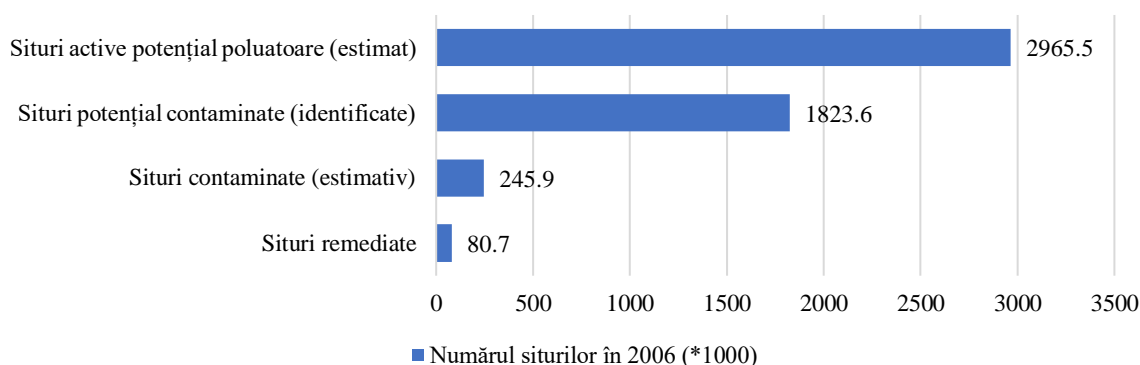


Fig. 1.1 Siturile poluate în țările UE (2006) [43]

Conform rapoartelor țărilor UE, poluanții principali ai solurilor sunt metalele grele și uleiul mineral, pentru apele subterane cei mai frecvenți fiind uleiul mineral și hidrocarburi clorurate. Alți poluanți des întâlniți sunt hidrocarburi policiclice aromatice (HAP), hidrocarburi aromatice volatile (BTEX), fenoli și hidrocarburi clorurate (Figura 1.2).

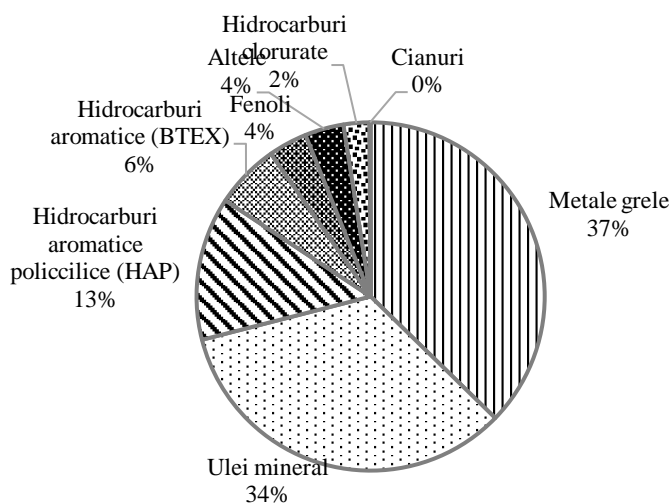


Fig. 1.2. Poluanții care afectează solul și apele subterane din Europa [43]

Statele Unite ale Americii dispun de o bază de date a siturilor poluate, care sunt, de asemenea, incluse pe Lista Priorităților Naționale a Superfund [44], disponibilă publicului. În prezent, această listă sunt cuprinde 1340 situri poluate. În același mod, Canada gestionează o bază de date a siturilor poluate, în care sunt înregistrate 23 942 de astfel de locații [45]. Principalii poluanți identificați în aceste situri sunt metalele grele, poluanții organici persistenți, printre care numără pesticidele organoclorurate (POC) învechite și hidrocarburile aromatice policiclice (HAP). În Uniunea Australiei există 427 de situri poluate și 1586 considerate potențial poluate. Acestea sunt înregistrate într-o bază de date națională, unde se realizează și inventarierea lor la nivel național (Figura 1.3) [46].

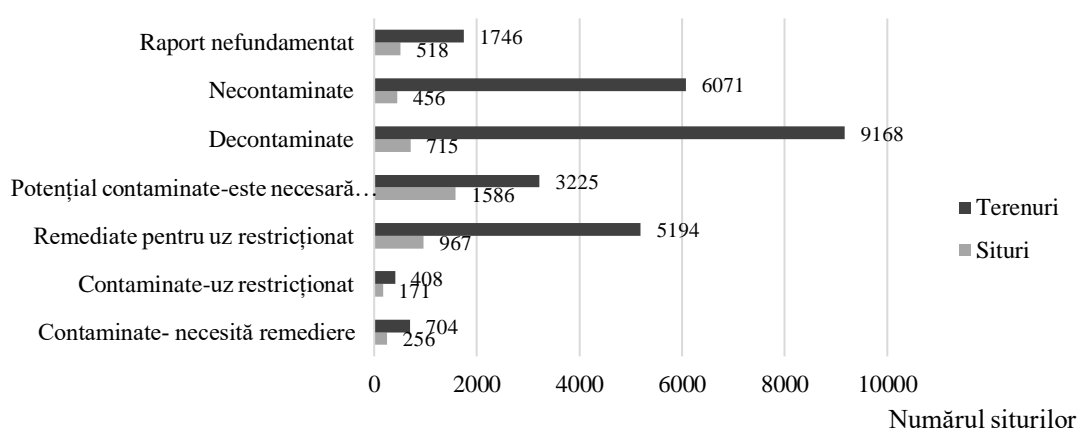


Fig. 1.3. Inventarul siturilor poluate în Uniunea Australiei [46]

Pe continentul asiatic, sursele principale de poluare sunt metalele grele, din diversele activități industriale, dar sunt raportate și probleme de poluare cu POPs-uri, care sunt datorate în cea mai mare parte activității agricole, fiind utilizate diverse substanțe chimice pentru combaterea insectelor, ciupercilor, altor specii de plante. În Republica Populară Chineză, chiar dacă baza legislativă privind evaluarea poluării solurilor este elaborată, nu există un sistem de evidență a siturilor poluate. Ultimele date oficiale arată că cca 16,1% din terenurile evaluate sunt poluate, în mare parte cu metale grele cum ar fi cadmiul, mercurul, arsenicul, cromul și plumbul [47].

În Federația Rusă, la fel nu există o bază de date publică în care se duce evidența siturilor poluate, dar există un program de verificare anuală a diferitor situri și terenuri în scopul evaluării concentrațiilor de metale grele, anioni și compuși organici (pesticide, benz(a)piren, bifenili policlorurați) în sol [48].

Poluarea solului afectează siguranța alimentară prin nesiguranța consumului produselor obținute și prin micșorarea randamentului culturilor din cauza concentrațiilor mari de poluanți în solurile terenurilor agricole. Poluarea este, de asemenea, severă din cauza surselor punctiforme de poluare, cum ar fi poluarea cu Cs de la centrala nucleară Fukushima Dai-ichi și dezastrul de la

Cernobîl din 1983. Poluarea difuză a solului este identificată în multe regiuni, dar este mai frecvent legată de îngrijorarea față de siguranța alimentară, decât față de reducerea semnificativă a productivității culturilor în agricultură.

În Republica Moldova, există inițiative pentru crearea unor baze de date naționale privind starea calității solurilor. Una dintre acestea este Sistemul Informațional „Registrul solurilor Republicii Moldova”, aprobat de Guvern în decembrie 2014 [49]. Registrul solurilor oferă doar date despre tipurile de sol. Accesul la informații se realizează prin geo portalul soluri.md [50], însă datele privind poluarea solului nu sunt disponibile și accesibile publicului. Deși există inițiative pentru dezvoltarea unor baze de date deschise, accesul la astfel de informații rămâne limitat, iar utilizatorii pot consulta doar anumite servicii de rețea precum WMS și WFS pentru vizualizarea datelor spațiale. Deși există inițiative și sisteme informaționale în curs de dezvoltare, disponibilitatea și accesul public la o bază de date națională despre poluarea solului nu pare a fi pe deplin realizat în prezent.

Poluarea apei: factori, consecințe și importanța protecției ei. Apa naturală este o un compus chimic unic, deoarece are capacitatea de a se autopurifica în mod natural, prin procesele de sedimentare a poluanților sau prin descompunerea sau diluția acestora până la un punct în care se află în concentrații de fond și care nu „prezintă pericol pentru funcționarea ecosistemelor” [51]. Cu toate acestea, acest proces natural este de durată și este dificil atunci când în apă sunt cantități excesive de substanțe nocive. În prezent, omenirea utilizează din ce în ce mai multe materiale care poluează sursele de apă, în special cele potabile.

Poluarea apei este definită ca prezența în apele naturale a substanțelor chimice și a agenților biologici care depășesc cantitatea care se găsește în mod natural în apă și poate reprezenta o amenințare pentru sănătatea umană și/sau pentru mediu [52]. În plus, poluarea apei se poate produce și prin substanțele chimice introduse în ecosistemele acvatice ca urmare a activității umane.

Problema poluării apei reprezintă o provocare globală, a cărei importanță a crescut atât în țările dezvoltate, cât și în țările în curs de dezvoltare, subminând dezvoltarea economică, precum și durabilitatea socio-ecologică și sănătatea a miliarde de oameni. Deși atenția globală este concentrată mai mult asupra modificării cantității de apă, eficiența utilizării apei și problemele de gestionare deficitară a apelor uzate au creat adevărate crize de calitate a apei în multe părți ale lumii, agravând și mai mult criza apei [53, 54].

Lipsa apei este cauzată nu numai de lipsa fizică a resurselor, ci și de deteriorarea progresivă a calității apei în multe bazine, reducând cantitatea de apă sigură de utilizat. Ca răspuns, Agenda

2030 pentru dezvoltare durabilă recunoaște importanța calității apei și a apei și include trei obiective de calitate a apei, unul fiind specific poluării, ODD 6 – Apă curată și Igienă.

Calitatea apelor este evaluată în baza unor concentrații maxime stabilite pentru anumiți parametri chimici. Calitatea apei este reglementată prin acte normative naționale, precum și prin adoptarea, preluarea sau armonizarea standardelor internaționale, cum ar fi valorile stabilite de Organizația Mondială a Sănătății (OMS) [55] sau Directiva-cadru europeană privind apa [56]. În unele țări, aceste reglementări includ liste detaliate ale indicatorilor, în timp ce în altele, aceste liste sunt mai sumare.

Pentru apă, în multe cazuri, sunt stabilite limite maxime admise pentru metale, indiferent dacă este vorba de apă destinată consumului, apă tehnică sau ape naturale (de suprafață și subterane), în schimb, astfel de limite sunt mai rar impuse pentru compuși organici, de tipul pesticidelor organoclorurate [33,37-39, 56-72].

O comparație între normele stabilite pentru câțiva indicatori din câteva țări din lume sunt prezentate în tabelul A1.1 din Anexa 1 pentru valorile de referință stabilite solurilor, și în tabelul A1.2 – cele pentru ape naturale.

Datele oferite de către rapoartele ONU, constată că circa 60% din corpurile de apă evaluate în 89 de țări au o calitate bună a apei naturale (Figura 1.4) [73]. Totodată, nu există un sistem de evidență a datelor privind calitatea apei în majoritatea țărilor. Acest lucru ar însemna că sănătatea a mai mult de 3 miliarde de oameni este expusă riscului, deoarece calitatea ecosistemelor de apă dulce este necunoscută [74].

Astfel, conform Raportului ONU privind progresul la capitolul ODD 6 [73], din cele 89 de țări care au raportat date privind calitatea apei, doar 52 dețin informații despre apele subterane, ceea ce poate crea probleme, deoarece resursele de apă subterană reprezintă adesea sursa principală de apă dulce (potabilă) dintr-o țară. La nivel global, există o probabilitate că peste 80% din apele uzate sunt eliminate în mediu fără o tratare adecvată [75].

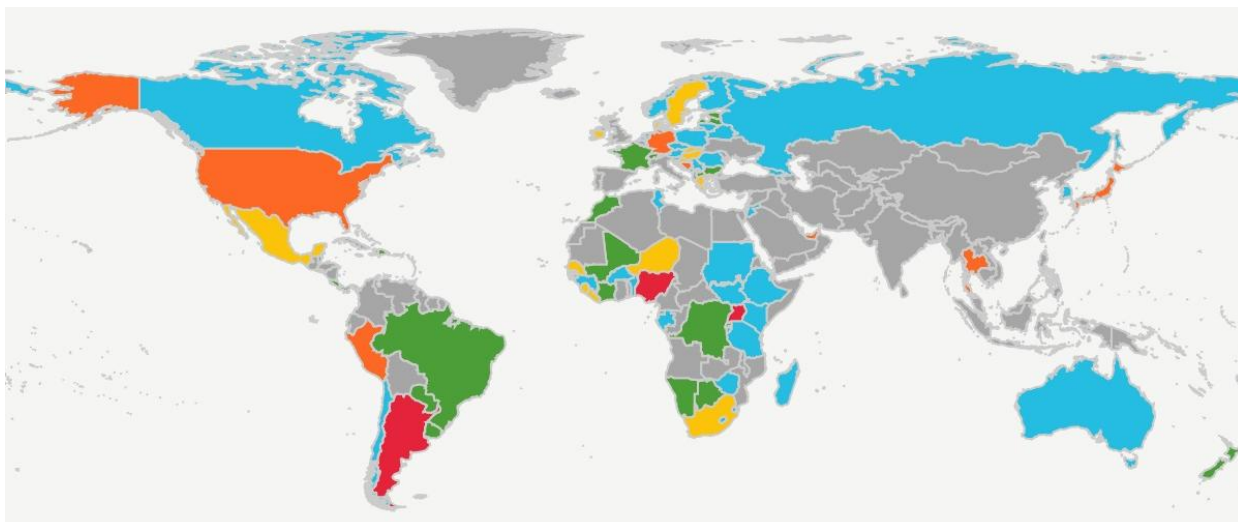


Fig. 1.4. Ponderea corpurilor de apă cu o calitate bună a apei naturale (2020) [73]

1.2.Problema poluării solurilor și apelor în Republica Moldova

Poluarea solului în Republica Moldova

Relieful Republicii Moldova este în mare parte accidentat, iar terenurile sunt amplasate în mare parte (80%) pe pante. Aceste condiții duc la degradarea naturală a solurilor (eroziunea datorată vântului și ploilor torențiale). Solul reprezintă o componentă vitală a mediului, Republica Moldova fiind una din țările care dispune de resurse semnificative de sol. Din totalul terenurilor fondului funciar al Republicii Moldova, circa 60% reprezintă terenurile cu destinație agricolă, care sunt în mare parte cernoziomuri. Conform băncii de date statistice a Moldovei, fondul funciar al Republicii Moldova este prezentat de 3384,7 mii hectare [76]. Evoluția fondului funciar este prezentat în Figura 1.5.

Resursele funciare ale Republicii Moldova asigură, în mare parte, activitatea economică a țării. Din totalul terenurilor cu destinație agricolă, 62,42% (2013) le ocupă solurile de tipul cernoziomurilor, care sunt considerate cele mai productive soluri [76].

Totuși, starea la zi a resurselor de sol este una alarmantă, deoarece utilizarea lor este uneori inefficientă și chiar distructivă (Figura 1.6). În această ordine de idei, este necesară o gestionare bine argumentată și orientată spre eficientizarea utilizării și protejarea solurilor. Acestea din urmă însă sunt supuse permanent unei degradări intensive, cauzate atât de factori naturali cât și de cei antropogeni, care în final condiționează reducerea productivității și progresarea deșertificării [1, 77].

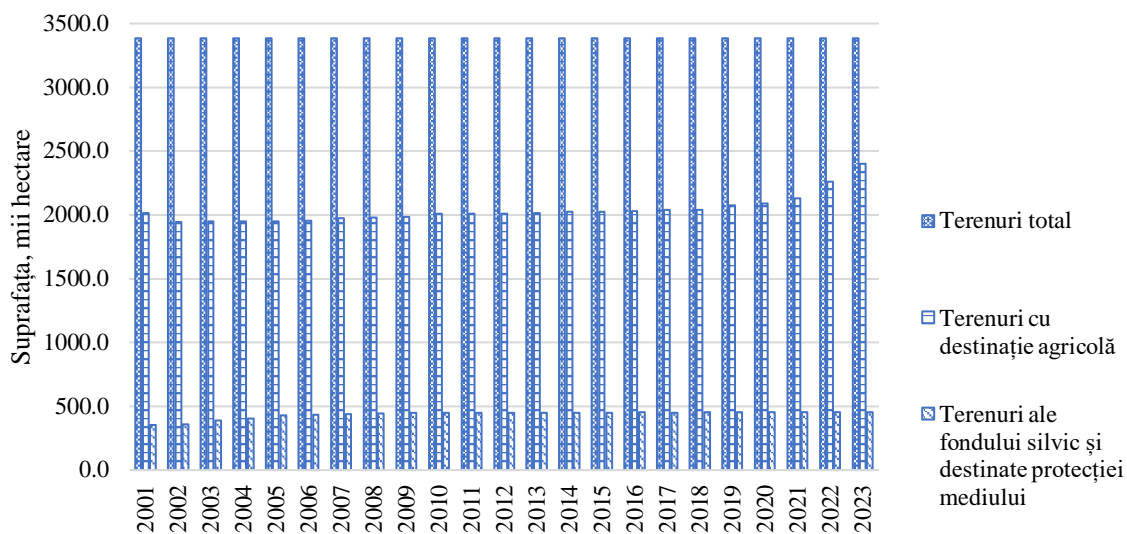


Fig. 1.5. Evoluția fondului funciar al Republicii Moldova în perioada 2001-2023 [76]

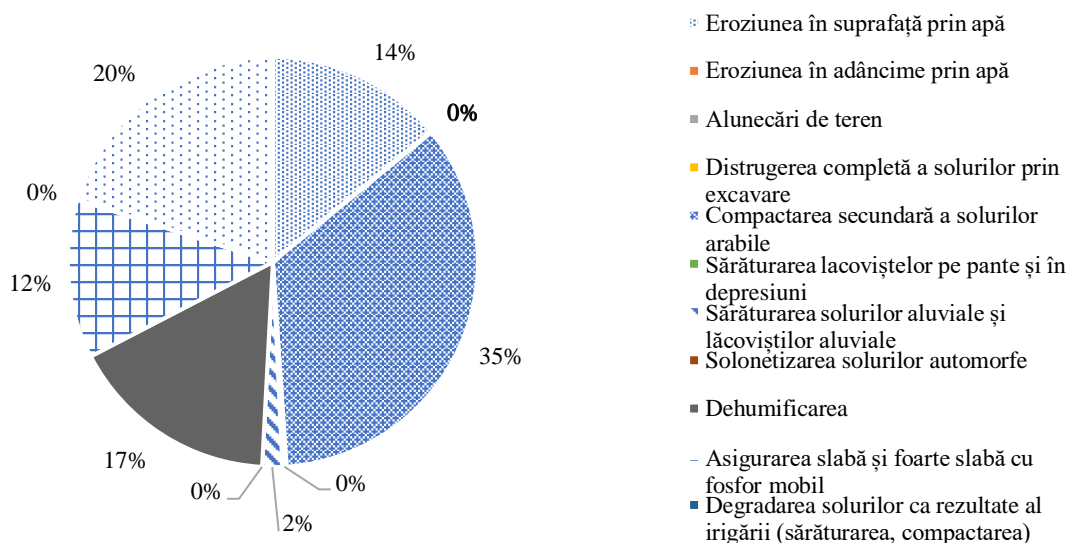


Fig. 1.6. Suprafața agricolă din Republica Moldova afectată de diverși factori, mii ha [78]

Republica Moldova a adoptat, la 29 martie 2014, Strategia Națională de Mediu pentru anii 2014-2023. Printre obiectivele propuse se prevede și „crearea unui sistem eficient de management de mediu care să contribuie la creșterea calității factorilor de mediu și să asigure populației dreptul la un mediu natural curat, sănătos și durabil” [79]. Prin această strategie se impune crearea unui program de monitoring ecologic integrat prin care să se evalueze și să se creeze baze de date

privind calitatea solului, să se îmbunătățească calitatea acestora, prin remedierea terenurilor afectate de poluanții organici persistenti (POPs), precum și „îmbunătățirea calității a cel puțin 50% din apele de suprafață și implementarea sistemului de management al bazinelor hidrografice” [79]. Astfel, este evidențiată problema calității solului la nivel local, ceea ce influențează, la rândul său calitatea apelor și sănătatea omului și a tuturor organismelor vii.

Monitorizarea calității mediului în Republica Moldova este realizată de Agenția de Mediu prin Laboratorul de Referință de Mediu [80], anterior fiind realizată de laboratoarele Serviciului Hidrometeorologic de Stat. Laboratorul pentru calitatea solului, din cadrul aceleiași entități, evaluează poluarea solului, la fel printr-o rețea de monitorizare, care include terenuri agricole, din zone de odihnă, terenuri adiacente activității industriale, a drumurilor naționale, a depozitelor de pesticide, stațiilor electrice în care sunt evaluate concentrațiile de BPC-uri, precum și terenuri care nu sunt supuse poluării - așa-numitele terenuri de fond. Monitorizarea este realizată cu o periodicitate de 4-5 ani, în baza unor parametri chimic cum ar fi: POPs (inclusiv POC, pesticide organofosforice, piretroide, etc.), BPC-uri, HAP-uri, compuși volatili și cei petrolieri, metale grele (forme mobile și totale), sulfati, nitrati, fosfati, etc. La fel este urmărită și calitatea agrochimică a solurilor.

Rezultatele activității de monitorizare este stocată într-o bază de date, informația fiind dezvăluită publicului prin intermediul Raportului Național privind starea mediului în Republica Moldova, care este elaborat odată la 4 ani, ultimul fiind publicat în anul 2020 pentru perioada 2015-2018 [78]. În anul 2018 a fost creat Sistemul informațional automatizat „Registrul național al emisiilor și al transferului de poluanți”, prin care se vor urmări emisiile de poluanți în apă, aer și sol, sursele difuze precum și transferurile de deșeuri și poluanți [78]. La moment, aici pot fi vizualizate informații despre emisiile de poluanți în aer, sistemul fiind încă în proces de completare cu date.

Începând cu anii ‘50 ai secolului XX s-a mărit remarcabil cantitatea de pesticide utilizate în agricultură, utilizarea necontrolată a cărora produce efecte toxice asupra tuturor organismelor vii. Este actuală problema poluării solurilor în apropierea depozitelor de pesticide (existente sau distruse). Stocurile de pesticide învechite și inutilizabile rămâne a fi nu numai o problemă globală, dar și locală. Poluanții organici persistenti (POPs) reprezintă un grup de substanțe deosebit de periculoase, care au fost sau mai sunt utilizați în calitate de pesticide, solvenți, produse farmaceutice sau compuși industriali.

La data de 22-23 mai 2001 a fost adoptată Convenția de la Stockholm, ratificată de 128 părți ale Convenției și 151 semnatori la Convenție [81]. Obiectivul principal al acestei Convenții este de a proteja sănătatea umană și mediul de compuși persistenti. Republica Moldova a ratificat

Convenția de la Stockholm la 19 februarie 2004. Inițial, 12 compuși POPs au fost recunoscuți ca fiind agenții provocatori de efecte adverse asupra oamenilor și ecosistemelor, fiind clasificați în trei categorii:

1. Pesticidele organoclorurate (POC): aldrina, clordan, DDT, dieldrina, endrina, heptaclor, hexaclorbenzen, mirex, toxafen.
2. Produse chimice industriale: policlorobifenilii, hexaclorbenzenul.
3. Produse secundare: policlorobifenilii, hexaclorbenzen, policlorodibenzodioxine, policlorodibenzofurani.

La lista anterioară s-au adăugat și:

- Hexaclorbutadiena, decabromodifenil eterul, parafinele clorurate cu catenă scurtă- în cadrul ședinței a 8a din 25.04-05.05.2017;
- Hexaclorbutadiena, pentaclorofenolul, naftalinele policlorurate - în cadrul ședinței a 7a din 04-15.05.2015;
- Hexabromociclododecanul, la ședința a 6a din 28.04-10.05.2013;
- Endosulfanul tehnic la ședința a 5a din 25-29.05.2011;
- α -HCH β -HCH, clordecona, hexabromobifenilul, hexabromodifenil eterul, lindanul (γ -HCH), pentaclorobenzenul, acidul perfluorooctan sulfonic, sărurile lui și fluorura de sulfonil perfluorooctan, tetrabromodifenileterul și pentabromodifenileterul la ședința a 4a din 04-08.05.2009 [81]. Pentru primele două clase se cunoaște că au fost sintetizate pentru utilizare în calitate de insecticide, cu excepția hexaclorobenzenului, care a fost utilizat în calitate de fungicid.

Policlorobifenilii sunt utilizați în calitate de uleiuri electroizolante în industria electrotehnică, iar difenileterii policlorurați sunt printre primii agenți de întârziere a flăcării cu aplicații tot în aceeași industrie. Produsele secundare rezultă prin arderea necontrolată a diverselor deșeuri și chiar dacă tehnologia de ardere a progresat, deja s-au acumulat cantități apreciabile de dioxine.

Numeroși poluanți organici persistenti prezintă moduri similare de acțiune asupra corpului uman, rezultând efecte aditive și chiar sinergice. Altfel spus, efectele negative asupra sănătății în urma expunerii la mai multe substanțe poate fi substanțial mai pronunțate decât în cazul expunerii la o singură substanță. Faptul că efectele aditiv sau sinergici sunt comune pentru POC-uri este o cauză destul de convingătoare pentru ca întreaga clasă să fie interzisă. De asemenea, POC-urile au efect cumulativ.

Pesticidele din categoria POPs au fost interzise în Republica Moldova din anul 1970, însă stocurile importate în RM există și până în ziua de azi. Inspectoratul pentru Protecția Mediului raportează existența unor situri de tip sarcofag în care sunt izolate cantități semnificative de

compuși de categoria POPs, în mare parte care au fost utilizate în calitate de pesticide în agricultură. Astfel de infrastructură există în: s. Congaz (UTA Găgăuzia) ce conține 1014 m³ deșeuri de construcție a fostului depozit de pesticide și 786 m³ de sol poluat (creat în 2008), com. Step-Soci (r. Orhei, creat în 2009), s. Bujor (r. Hîncești), s. Tătăraști (r. Strășeni, creat în 2012) [82].

În perioada anilor 1977-1978 în localitatea Cișmichioi (raionul Vulcănești) a fost construit un depozit pentru înhumarea tuturor cantităților de POPs inutilizabile și interzise. Depozitul Cișmichioi se află aproape de hotarul cu România, astfel această problemă de mediu se transformă în una transfrontalieră. În prezent pe teritoriul poligonului există 14 sarcofage care depozitează 3967 tone de pesticide învechite și interzise. Estimările referitor la cantitatea deșeurilor arată un volum total de pesticide și sol poluat de peste 37 mii m³. Proiectul de remediere a sitului depozitului de pesticide de la Cișmichioi, realizat în 2019, a constat în izolarea sarcofagelor cu deșeuri și a solului poluat cu straturi impermeabile cu ulterioara recultivare tehnică și biologică a terenului [82]. În total, pe teritoriul Republicii Moldova existau cca 38 de depozite în care se păstrau pesticide și deșeuri contaminate cu acestea, în cantitatea de cca 2497 tone [83], cu excepția depozitului Cișmichioi.

Pentru realizarea prevederilor Strategiei Naționale cu privire la reducerea și eliminarea poluanților organici persistenti și Planului Național de implementare a Convenției de la Stockholm privind poluanții organici persistenti, în ultimii ani, cu ajutorul organizațiilor internaționale și a Guvernului RM, au fost întreprinse acțiuni de eliminare a deșeurilor de pesticide. Raportul Național „Starea mediului în Republica Moldova” pentru perioada 2015-2018, indică faptul că în perioada anilor 2007-2017 au fost ambalate, evacuate și transportate spre neutralizare cca 3874 tone de pesticide (Figura 1.7) [84].

Unul din proiectele de depoluare din Republica Moldova a fost implementat de compania DEKONTA începând cu anul 2011. În această perioadă, aproximativ 752 tone de pesticide învechite au fost reambalate și transportate spre facilitățile de incinerare din Europa. Localitățile vizate sunt: Grădinița, Ciobalaccia, Clocușna, Pașcani, Sîngerei, Olișcani, Pelivan și Paupati (Figura 1.7) [85-86].

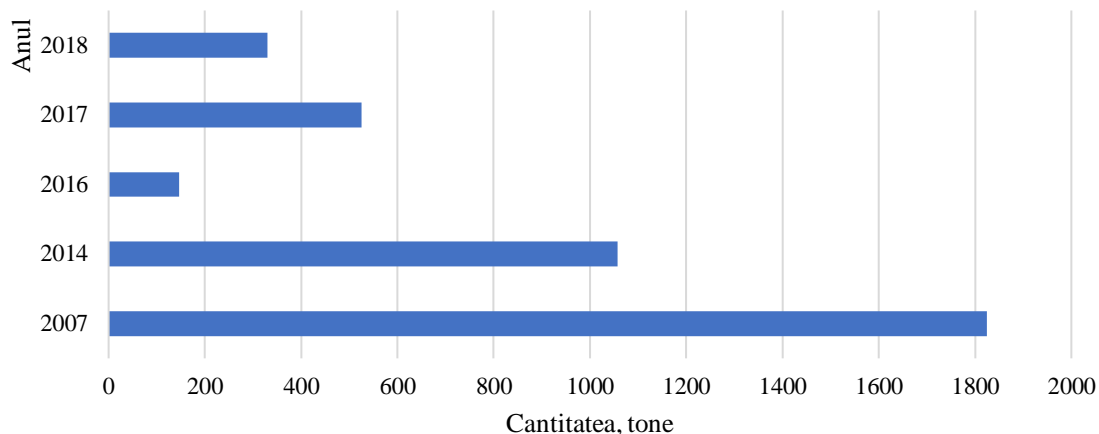


Fig. 1.7. Cantitatea de pesticide evacuate din Republica Moldova (diagramă realizată de autor în baza [85-86])

Inventarierea teritoriilor poluate cu POPs a identificat circa 1600 localități care au fost incluse în baza de date a Ministerului Mediului, dar care la momentul de față nu funcționează. (pops.mediu.gov.md). Cercetările realizate au identificat 5 categorii de risc. Pentru siturile categoriei I - cu risc foarte înalt (5% din numărul total) și cele din a doua categorie - cu risc înalt (30% din numărul total), sunt necesare măsuri urgente de remediere. Pentru acest lucru este necesară și o analiză detaliată a acestor situri, pentru a evalua riscurile asociate mediului și sănătății oamenilor [87].

Restaurarea și îmbunătățirea infrastructurii de protecție puse în aplicare cu un sistem modern de monitorizare a mediului va permite autorităților un control adecvat în gestionarea durabilă a depozitelor actuale și fostelor depozite de pesticide pe termen scurt și mediu [88].

Starea infrastructurii acestor obiecte este foarte precară, ceea ce prezintă riscuri substanțiale pentru mediu și sănătatea populației. Principalul tip de infrastructură identificat în țară este reprezentat de facilități de depozitare (45%), urmată de stațiile de preparare (34%), rezervoare de evaporare (13%), platformele pentru elicoptere (5%) și înhumările ilicite de pesticide (3%). Dintre acestea, doar mai puțin de 9% sunt nedeteriorate, și acestea sunt depozite. 24% din instalațiile evaluate sunt ușor deteriorate, în timp ce 31% sunt distruse. Dintre acestea, în 25% din cazuri au fost descoperite doar fundamentul instalațiilor, iar în restul 11% cazuri a fost posibilă doar stabilirea siturilor unde s-ar fi efectuat careva manipulații cu pesticidele (depozitare, pregătire, evaporare) [89]. Distribuția tipului de facilități și a gradului de integritate sunt prezentate în Figura 1.8.

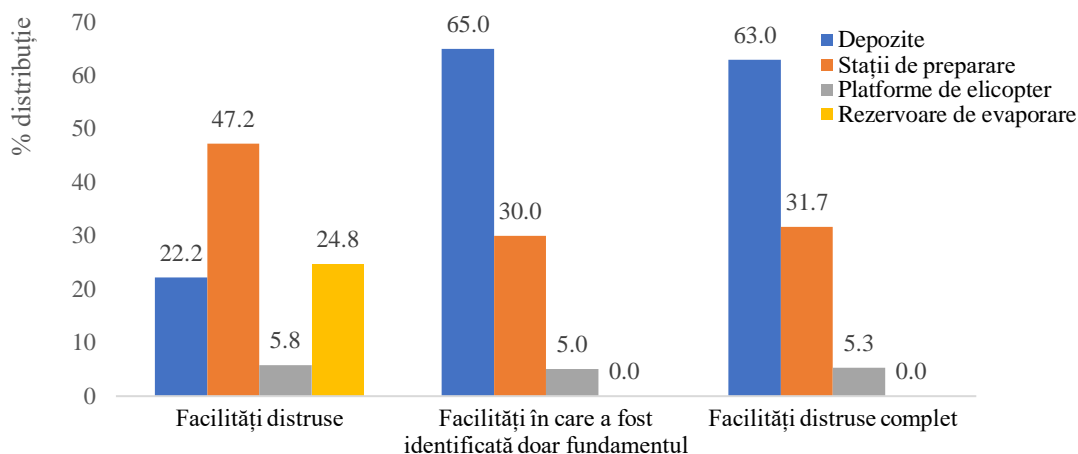


Fig. 1.8. Distribuția infrastructurii de păstrare a pesticidelor și altor poluanți [89]

În Figura 1.9 este redată o imagine clară a nivelului general de poluare a solurilor cu POPs în zonele investigate. În probele de sol prelevate din siturile investigate au fost depistați cinci compuși POPs – DDT, HCH, clordan, heptaclor și toxafen, în concentrații depășind nivelul maxim admisibil de 0,1 mg/kg. Desființarea gospodăriilor colective s-au răsrânt grav asupra depozitelor

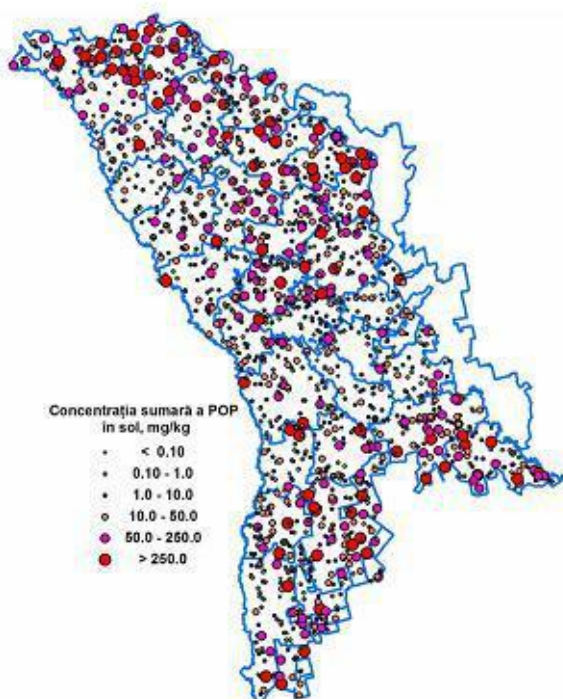


Fig. 1.9. Repartizarea siturilor poluate cu POPs pe teritoriul Moldovei (EMP Management Durabil POPs, Ministerul Mediului, 2011)

și stocurilor de POPs, din care 60% au fost demolate și distruse, iar din cele rămase, doar 20% erau în stare satisfăcătoare. În urma contactului direct cu factorii de mediu, aceste deșeuri și-au sporit considerabil impactul asupra apelor freatice și sănătății populației rurale.

În viitorul apropiat, rămâne deosebit de acută problema pesticidelor și vaselor rămase în gospodăriile casnice. Acestea sunt deosebit de periculoase și pot genera un impact grav asupra apelor freatice și sănătății populației. Din cauza unui management deficitar al terenurilor agricole, suprafețe considerabile de sol calitativ sunt scoase din circuitul agricol sau rămân nelucrate.

Solurile, mai exact, terenurile agricole și practicile aplicate pe acestea servesc în calitate de sursă de poluare punctiformă a apelor subterane și de suprafață, pe lângă alte surse cum sunt sectorul gospodăriei comunale (apele uzate, deversările apelor neepurate din sistemul comunal, generarea și gestionarea defectuoasă a deșeurilor menajere solide), industria alimentară, sectorul agricol (acumulările de dejecții animaliere, depozitele de pesticide etc.) sectorul energetic (bazele de produse petroliere, stațiile de alimentare cu petrol etc.) și alte focare de poluare continuă.

Una din soluțiile de micșorarea a impactului poluării este aplicarea principiilor de economie circulară, prin care se reduce cantitatea de deșeuri sau ape reziduale eliminate sau implementarea principiului de eliminare a poluării la sursă, prin tranziția la tehnologii performante nepoluante.

Poluarea apelor naturale în Republica Moldova

Pentru cele cca 3600 de râuri și râulețe din Republica Moldova [90], principala cauză de degradare este factorul antropogen. Multe râuri duc lipsa fâșiilor de protecție, multe din ele fiind transformate în terenuri agricole sau, mai rău, fiind loc al gunoiștilor stihinice. Cantitatea apei în râuri este în scădere ca rezultat al exploatării intense, fie prin irigarea terenurilor agricole sau prin crearea iazurilor și lacurilor pe cursul râurilor. Circuitul natural al apei este dezechilibrat, precipitațiile neasigurând un debit constant al lor. Odată cu micșorarea volumului de apă în râuri și râulețe, are loc și procesul de poluare secundară – micșorarea volumului apei duce la concentrarea poluanților, care anterior nu aveau un efect toxic asupra ecosistemului acvatic.

Așadar, evaluarea calității apelor de suprafață este realizată prin intermediul rețelei de monitoring de pe râurile mici și mari, inclusiv râurile Nistru și Prut, bazine de acumulare și lacuri naturale, care include în anul 2024, 48 de secțiuni de monitorizare [91], și un număr variabil de parametri hidrochimici, printre care se numără: indicatori fizico-chimici, indicatori ai regimului de oxigen, elemente biogene, metalele grele, produse petroliere, POC și HAP.

Poluanții fiind răspândiți cu scurgerile de suprafață, se pot acumula în sol și în aluviunile corpurilor de apă. De asemenea, materialele de construcție, parvenite din demolarea depozitelor vechi, sunt factori importanți de poluare a solurilor în locurile de folosire a lor, dar și a apelor de suprafață sau subterane din regiunile adiacente acestor terenuri. Alt factor care contribuie la poluarea solurilor și apelor naturale este gestionarea deșeurilor periculoase și a substanțelor chimice periculoase, inclusiv regenții chimici utilizată în instituțiile educaționale (școli, colegii, universități), centrele de cercetare și laboratoarele care prestează servicii de analiză a diverselor produse. Problematică este și gestionarea articolelor care conțin mercur sau alte metale grele și alte substanțe necunoscute.

Gestionarea substanțelor chimice în Republica Moldova este reglementat de Legea privind substanțele chimice [92] (anterior *Legea nr. 1236-XIII din 03. 07.1997 cu privire la regimul produselor și substanțelor nocive*), care prevede cadrul legal de activitate în procesul de gestionare a substanțelor, amestecurilor și produselor chimice, în scopul de a exclude, reduce sau preveni impactul acestor produse și substanțe asupra omului și mediului. Această lege asigură gestionarea integrată a substanțelor chimice pe întreg ciclul de viață, clasificarea, ambalarea, etichetarea, înregistrarea substanțelor și amestecurilor și restricționarea anumitor substanțe chimice, inclusiv a celor periculoase. Actualul sistem de reglementare a substanțelor chimice nu este armonizat cu legislația Uniunii Europene, și nu asigură gestionarea adecvată pe întreg ciclul de viață în scopul prevenirii poluării mediului și a sănătății umane.

Monitorizarea calității apelor de suprafață, a aerului și a solurilor în Republica Moldova este efectuat de către Agenția de Mediu, creată în 2018. Anterior această activitate a fost îndeplinită de laboratoarele Serviciului Hidrometeorologic de Stat.

Evaluarea nivelului și dinamicii concentrației metalelor grele și a compușilor de tipul POPs, atât în sol cât și în ape de suprafață și subterane este realizată și în baza datelor publicate de către centrele de cercetare din țară. Însă acest lucru, din păcate, este dificil în Republica Moldova, pentru că informațiile despre concentrațiile POC, metale grele, HAP, BPC și alte substanțe chimice nocive sunt limitate.

În tabelele 1.1–1.3 este reflectată informația despre concentrațiile acestor compuși observați în medii acvatice, în soluri și sedimente din Republica Moldova, precum și țările vecine, România și Ucraina în ceea ce privește bazinele râurilor transfrontaliere, Prut și Nistru.

Agenția Națională de Sănătate Publică monitorizează calitatea apei potabile. Astfel în anul 2022 s-a constatat că din probele de apă prelevate și analizate au fost cu abateri de la normele sanitare la parametri chimici: 72% din sondele arteziene; 57,8% din sistemele mici de alimentare cu apă din localitățile rurale; 17,6% din sistemul centralizat de alimentare cu apă potabilă din apeductele urbane alimentate din surse de suprafață; 50% din apeductele rurale; 78% din fântânile publice [93]. Conform aceluiași raport, în 2022, nici o probă de sol analizat din terenurile agricole, nu a prezentat abateri de la normele sanitare [93].

Centrul de Monitorizare al Calității Solului (SHS) a raportat în anii 2012-2015 nivelul concentrațiilor unor parametri ai solurilor și apelor de suprafață. Astfel în anul 2014 au fost identificate depășiri ale nivelului de cupru mobil în terenurile agricole, concentrațiile depistate în intervalul 3,9 -7,8 mg/kg (depășire de 1,3-2,6 ori a CMA) în câmpurile raioanelor Briceni, Taraclia, Hîncești și Cahul. Depășirea CMA pentru cupru pot fi explicate prin aplicarea produselor fitosanitare ce conțin cupru, care sunt administrate pentru protecția viței-de-vie și a livezilor.

Conținutul de mangan mobil a fost observat în limitele de 42,7 - 207,2 mg/kg; valorile de zinc mobil se încadrează în limitele de 0,36 mg/kg - 4,61 mg/kg, se clasifică drept conținut *optim*. Conținutul de plumb mobil maxim înregistrat de 5,18 mg/kg, spre deosebire de 0,94 mg/kg care a fost înregistrat în anul 2010. Concentrația de nichel 4,31 mg/kg (depășire de 1,1 ori a CMA) [94]. Pentru formele totale ale metalelor grele în anul 2014, s-au înregistrat următoarele date: cupru total - 119,8 mg/kg, nichel total - 34,3 mg/kg, zinc total - 53,1 mg/kg, plumb total - 14,6 mg/kg, iar a manganului - 730,5 mg/kg, toate valorile fiind sub CMA [94].

Tabelul 1.1. Concentrațiile diversilor compuși organici persistenți în probele de apă, sedimente sau sol din Republica Moldova, România și Ucraina

Anul/CMA	Sursa probelor	DDT	HCH	Total POPs	HAP	BPC
Apă						
CMA ape de suprafață, μg/L		0,025 (clasa I de calitate)	0,02 (clasa I de calitate)	-	-	-
2019, μg/L [95, 96]	Ape de suprafață, l. Beleu	-	-	0,001-0,053	0,001-0,117	-
Sol, sedimente						
CMA sol, mg/kg		0,1	0,1	-	-	-
1981, mg/kg [97]	Terenuri agricole	-	0,683	-	-	-
1983, mg/kg [97]	Terenuri agricole	1,324	-	-	-	-
2003-2005, mg/kg [97]	Terenuri adiacente depozitelor de pesticide	1,202	5,408	-	-	-
2004, mg/kg [97]	Sol teren depozit Cișmichioi	17,86	2,12	-	-	0,24
2003-2005, mg/kg [97]	Sedimente râuri din RM	0,5-12,9	0,2-0,6	-	-	0,3-15,8
2005 (colectate în 2001), ng/g [98]	Nespecificat	8,2-34,7	-	-	-	68-763
2008, mg/kg	Stațiile meteorologice SHS	0,0004-7,34	-	-	-	0,0007-0,0447
2013, mg/kg [99]	Soluri RM	-	0,17-2101,2	-	1-367	-
2014, mg/kg [100]	Sol, teritoriu depozit Sîngera	1,48	0,0001-0,0014	-	-	-
2016, mg/kg [101]	Sol regiunea Dunărea de Jos	0,033-56,005	-	-	-	-
2019, mg/kg [95, 96]	Sedimente, lacul Beleu	-	-	0,03-1,448	0,022-0,9	-
2009, ng/g [102]	Sedimente r. Bahlui, România	0,18-18	0,4-3	-	6-155	3-26
2021 [103]	Ucraina	0,101-3,9	-	-	-	-

Tabelul 1.2. Concentrațiile metalelor observate în probele de apă din Republica Moldova, România și Ucraina

Anul	Sursa probelor	Mn	Cu	Zn	Mo	V	Ni	Pb	Cd	As	Hg	Cr
Apă												
CMA apă de suprafață, μg/L	Clasa I de calitate	100	15	30	-	-	10	50	1	10	1	-
1996-2007, μg/L [104]	r. Nistru	28,6-34,8	7,2-12	18,8-30,2	1,3-14,5	1,6-9,4	3,6-8,1	2,9-6,4	0,8-3,2	-	-	-
	r. Prut	24,5-33,6	6,7-9,9	11,8-17,6	1,8-1,9	1,5-1,7	3,3-4,4	3,0-4,0	0,6-1,1	-	-	-
2013, μg/L [105]	-	-	0,2-88,6	11-220	2,2-34,6	3,0-30,2	0,5-250	<5	0,22-24,6	-	-	-
2012-2013, mg/L [106]	Apă, zona centrală a RM	-	0,002-0,008	-	-	-	-	ND	ND	-	-	-
2014-2015, μg/L [107]	Apă l. Costești-Sîlnca	-	0,85-2,53	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2016, μg/L [108]	Apă subterană (bazine Prut și Nistru)	<1-224,1	-	-	-	-	<1-43	<1	<0,2-12	<1-13,8	-	<0,8-3
2017-2018, μg/L [108]	r. Prut	3,35-10,72	3,57-4,50	0,67-4,03	-	-	3,41-3,95	-	0,27-0,33	-	-	-
2017, μg/L [109]	Apă subterană	--	-	-	-	-	43	-	-	13,8	-	-
2019, μg/L [110]	Apă r. Nistru	-	0,487-10,8	0,107-92,3	-	-	-	-	-	ND-6,92	ND - 0,0801	ND-4,38
2019, μg/L	Apă de suprafață, Dunărea de Jos	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,1-0,3	-
2019, μg/L [111]	Apă, lacuri și râuri Chișinău	-	0,12-0,439	0,148-0,423	-	-	ND-0,7	0,042-0,147	-	-	-	-

Tabelul 1.3. Concentrațiile metalelor observate în probele de sol și sedimente în Republica Moldova, România sau Ucraina

Anul	Sursa probelor	Mn	Cu	Zn	Ni	Pb	Cd	As	Hg	Cr
Sol și sedimente										
CMA sol, mg/kg		1500 700*	140 3*	300 23*	4*	32 6*	3	2	2,1	6*
2005 (colectate în 2001), μg/g [98]		346-460	49-99	90-129	128- 170	40-69	-	-	-	-
2004-2007, mg/kg [101]	Sedimente r. Prut	-	13	73	8	-	-	-	-	31
2010-2014, mg/kg [101]	Sedimente r. Nistru	150,57- 710,86	7,47- 58,18	16,75-179,86	9,66- 40,52	7,47-96,24	-	-	-	-
2012, mg/kg [112]		-	14,7-22,7	52,7-63,2	48,9- 83,5	-	-	-	-	-
2013, mg/kg [113]	Sedimente l. Taraclia	608,9	9,73	23,07	17,62	5,02	-	-	-	-
2013, mg/kg [113]	Sedimente l. Cahul	724,1	33,23	98,99	39,79	22,7	-	-	-	-
2013, mg/kg [114]	Soluri irigate	113-155	0,8-1,3	3,1-3,7	-	-	-	-	-	-
2013, μg/g [105]	Sedimente	-	59-177	92-210	138- 211	46,8-74,2	-	-	-	-
2014-2015, μg/g [107]	Sedimente l. Costești- Stînca	-	1,86-5,05	-	3,1- 8,05	1,33-3,36	0,026- 0,202	-	-	2,16- 6,26
2015, mg/kg [115]	Sedimente r. Cereșnovăț	-	18-55	39-76	19- 44	-	-	-	-	48-78
2015, mg/kg [106]	Sol, zona centrală a RM	-	15,74- 26,56	-	-	11,32-13,53	0,154- 0,239	-	-	-
2016, mg/kg	Soluri, regiunea Dunărea de Jos	-	556 CMA	8,8 CMA	-	1599	-	-	-	-
2018, mg/kg [113]	Sedimente r. Răut	-	132-172	6,4-16,4	-	272-332	-	-	-	-
2019, mg/kg [110]	Sedimente r. Nistru	-	0,615- 26,6	42,6-167	13,3- 49,5	11,7-31,7	0,205 - 0,757	2,32- 8,62	0,012- 0,602	30,7- 108
2021, mg/kg [103]	Ucraina	-	1,67 CMA	1,04-1,26 CMA	-	1,05-1,2 CMA	-	-	-	-

*NOTĂ: cu simbolul * sunt marcate CMA pentru formele mobile ale metalelor.*

Aplicarea pesticidelor organoclorurate (POC) pe teritoriul Republicii Moldova a fost suspendată din anul 1970. Gradul înalt de persistență al DDT și capacitatea mare de migrație a generat necesitatea monitorizării conținutului DDT și compușilor săi de degradare – DDE, DDD, DDT în obiectele mediului ambiant, inclusiv și în sol. Valorile CMA pentru Σ DDT și Σ HCH în sol este egală cu 0,1 mg/kg. În anul 2014 au fost înregistrate depășiri a conținutului de DDT, valorile fiind în intervalul 0,2 - 3,3 mg/kg (depășiri de 2 – 33 ori a CMA), în raioanele Soroca, Glodeni, Briceni, UTAG. Pentru alte tipuri de pesticide persistente, precum Σ HCH, pentaclorbenzen, heptaclor, heptaclor epoxid B, heptaclor epoxid A, endosulfan A, endosulfan B, aldrin, dieldrin, endrin și metoxiclor concentrațiile nu au depășit valorile CMA [94].

1.3. Transferul și impactul poluanților

Surse importante de expunere a oamenilor sunt aerul atmosferic, apa, solul și praful, sedimentele, produsele alimentare, organismele acvatice și diverse produse de consum (Figura 1.11).

Odată cu publicarea cărții „Silent Spring” de către dr. Rachel Carson [116], mai mulți oameni au devenit conștienți despre pericolul substanțelor chimice, mai ales a celor utilizate în cantități excesive în așa domenii cum e agricultura, dar și a emisiilor de la sectorul industrial și energetic.

Depunerile din atmosferă pe sol a diversilor poluanți sunt dependente de emisiile acestora în atmosferă în urma activității industriale, agricole, energetice și de gestionare a deșeurilor. Astfel, în Republica Moldova, emisiile totale a unor poluanți în 2020, cum ar fi metalele grele, au constituit, de exemplu pentru Pb - 1,69 t, Cd – 0,4 t, Cr – 0,73 t, Zn – 16,20 t, sursa principală fiind sectorul energetic și industrial; pentru unii poluanți organici: HAP – 4,21 t, PCB – 1,81 kg [117].

Apele de suprafață poluate contribuie la transfer al poluanților în sol. Praful și solul poate migra în interiorul locuințelor, contribuind la poluarea de interior. În același timp, solul și praful servesc în calitate de rezervoare de surse istorice de poluare. Există diverse mecanisme de evaluare a surselor de poluare, transport și concentrații de expunere, fiind elaborate metodologii pentru calcularea factorilor de expunere și evaluării expunerii.

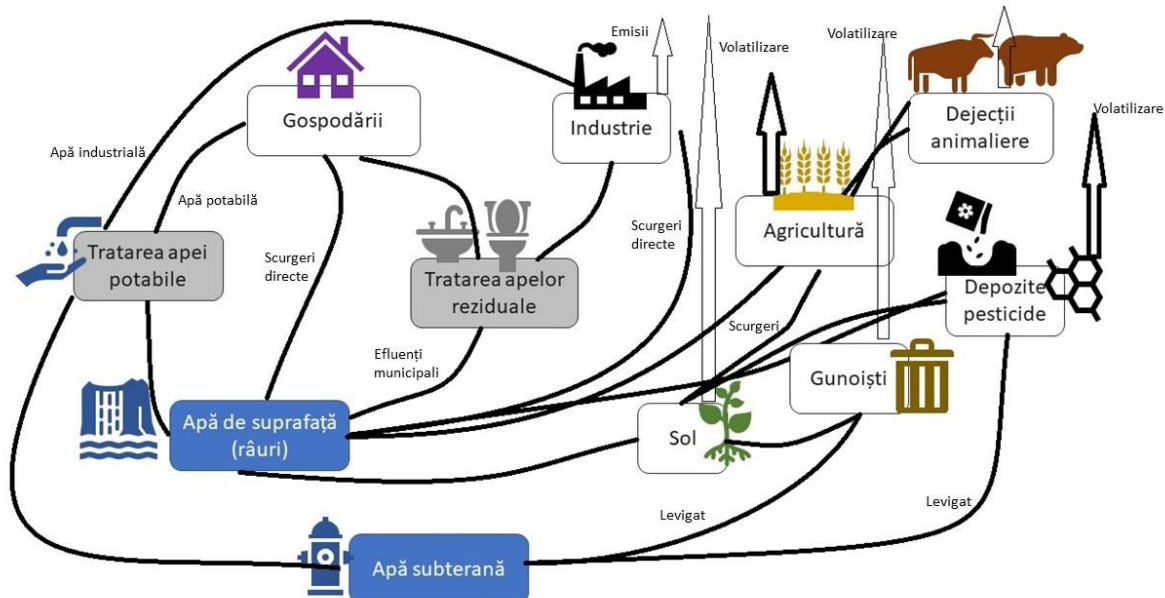


Fig. 1.10. Sursele și căile de poluare a solului și apelor (imaginea realizată de autor)

Sintagma „metale grele” se atribuie unui grup de elemente chimice a căror masă atomică este mai mare de 50 u.a.m cum sunt Pb, Cd, Cu, Hg, Zn etc., care provoacă efecte toxice. În același grup sunt incluse și alte elemente nemetalice, cum e Sb, As și Se [118]. Acestea din urmă se regăsesc în concentrații mici în sol. Multe dintre metalele care se întâlnesc în diverse medii servesc în calitate de microelemente pentru plante, animale și oameni, deoarece participă la procesele biochimice și metabolice din organismele vii, precum și la procesele fizico-chimice din ecosisteme. Însă în concentrații mari aceste elemente provocă fitotoxicitate sau alte daune organismelor vii, deoarece nu sunt biodegradabile, având și proprietatea de a se acumula în țesuturi și organisme vii.

Metalele grele sunt considerate compuși persistenți în mediu, deoarece nu pot degrada, pot doar să-și modifice forma. Unele metale, în special cele de tranziție, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni sunt prezente în mediile acvatice sub câteva forme: coloidală, complecși, molecule nedisociate, ioni liberi. Acest fenomen poate fi redat cu următoarea expresie:

$$M_0 = (M^{n+})_{aq} + \sum(ML) + (MX_n)_s \quad (1.1)$$

unde: $\sum(ML)$ reprezintă totalitatea formelor complexe ale metalului în apele naturale [119].

Diverse procese din mediile acvatice dictează formele ionilor metalelor. Aceste metale participă la procesele redox în calitate de catalizatori, contribuind la procesele de autoepurare a apelor naturale. Activitatea catalitică a metalelor poate fi reprezentată în următorul mod: $Cu > Mn > Mo > Fe > Ni > Co$ [119].

Totuși, metalele rămân a fi cele mai durabile și complexe substanțe care pot polua mediul și se pot acumula în țesuturi și organismele vii, deoarece, spre deosebire de compușii organici, nu sunt subiectul descompunerii metabolice: Zn, Ni, Co și Cu sunt mai toxice pentru plante, iar As, Cd, Pb, Cr și Hg sunt relativ toxice pentru animalele mai superioare [118]. Astfel, metalele de interes în evaluarea contaminării produselor alimentare sunt As, Cd, Hg, Pb și Se.

Unele metale, cum e Cu sau Zn, din pesticidele de natură anorganică sau organică reprezintă un hazard natural și toxicologic. Cuprul este ușor immobilizat de materia organică sau hidroxizii și oxizii de Fe sau Mn, concentrându-se în stratul superior al solului. Impactul poluării cu metale se exprimă în primul rând prin reducerea activității microbiologice. Asupra plantelor se vor reflecta concentrațiile excesive a metalelor, exprimându-se prin uscarea unor părți din plante, afectând procesele fotosintetice [120]. Impactul metalelor grele asupra organismului uman se reflectă prin afectarea metabolismului de calciu la concentrații mari de Cd în sânge [121], anemie sau afecțiuni ale rinichilor în cazul concentrațiilor mari de Pb [122], descreșterea producerii celulelor roșii și albe ale sângelui în cazul concentrațiilor mari de As [123], vomă, diaree sau afecțiuni ale ficatului și rinichilor în cazul concentrațiilor în exces de Cu [124], modificări de comportament și încetinirea mișcărilor – combinație mai numită și „manganism” la intoxicarea cu Mn [125], afecțiuni ale funcționalității creierului și probleme de memorie la intoxicarea cu mercur metallic sau metilmercuruți [126], alergii la expunerea cu Ni, exprimate prin iritația pielii [127].

Pesticidele organoclorurate sunt substanțe cu o reactivitate scăzută datorită legăturilor covalente (C-Cl). Acești compuși sunt puțin solubili în apă, dar bine solubili în lipide, proprietate care explică fenomenul de acumulare în țesuturile adipoase și bogate în grăsimi din organismele vii și acțiunea asupra sistemului nervos. Datorită structurii chimice, aceste substanțe sunt stabile în condiții normale, ceea ce le asigură durată mare de viață. De asemenea, produșii de transformare a unor compuși, cum e DDT, nu sunt mai puțin poluanți sau toxici față de organismele vii.

Pesticidele organoclorurate:

- rezistă la degradarea prin mijloace chimice, fizice sau biologice și au perioada de înjumătățire variind de la luni la ani, iar în unele cazuri decenii;
- sunt toxici pentru om și animale, iar pentru hidrobionți gradul de toxicitate este și mai înalt;

- efectele rezultate pe termen lung sau scurt pot fi grave chiar și la concentrații mici, efectele non-letale nu sunt mai puțin accentuate și se caracterizează prin afectarea sistemului imun și de reproducere la organismele vii;

- cele mai multe dintre ele se depozitează în țesutul adipos și organe și se acumulează în mod semnificativ la animale, precum peștele. Aceasta înseamnă că animalele care se află la nivelul superior în lanțul trofic, cum ar fi păsările de pradă și oamenii pot acumula o cantitate mai mare de pesticide decât animalele situate inferior conform lanțului. O caracterizare a efectelor asupra sănătății umane este expusă în tabelul 1.5.

Cea mai mare cantitate a stocurilor existente de pesticide inutilizabile și interzise au fost acumulate în anii '70-'80 ai secolului XX. Depozite de păstrare a pesticidelor au existat în aproape fiecare localitate. Cel mai mare depozit a fost organizat în localitatea Cișmichioi din raionul Vulcănești, unde au fost păstrate cca 3,9 mii tone pesticide și depozitate peste 1000 tone de condensatoare electrice uzate (care conțin BPC), colectate de pe întreg teritoriul Republicii. Stocurile de POPs-uri reprezintă o sursă imensă de poluare a solurilor și apelor, influențând negativ sănătatea umană. Datorită proprietății de persistenței, ele există o durată mare de timp în mediu, au toxicitate diferită și sunt transportate la distanțe mari.

Pe lângă proprietatea de bioacumulare, compușii din această categorie au o acțiune de sinergism atunci când se află concomitent în organismele vii. Concentrațiile mari de DDT-uri provoacă afecțiuni ale sistemului nervos și ficatului, iar compușii DDT și DDE pot imita acțiunea hormonilor naturali și astfel pot afecta dezvoltarea sistemului nervos și reproductiv [128]. Compușii HCH sunt clasificați de IARC ca fiind posibili provocatori ai cancerului [129].

Efectele asupra mediului și sănătății sunt resimțite și în prezent (tabelul 1.6), dar sunt necesare studii pentru a evalua modul în care s-au transformat și au migrat acești compuși în mediu, pentru a evalua riscurile acestor substanțe chimice.

Poluanții organici persistenti (POPs), precum DDT și HCH, sunt cunoscuți pentru stabilitatea lor chimică și capacitatea de a persista în mediu pentru perioade îndelungate. Odată eliberați în ecosistem, acești compuși suferă transformări lente, influențate de factori precum tipul de sol, pH-ul, prezența microorganismelor și condițiile redox.

Tabelul 1.4. Efectele asupra organismelor vii a compușilor organoclorurați [130]

Efecte asupra sănătății	Aldrină, Dieldrină, Endrină	Clordan, Heptaclor	DDT, DDE, DDD	Mirex	Toxafen	PCB
Presupus cancerigen uman	●	●	●	●	●	-
Suprimarea sistemului imunitar	●	●	-	●	-	-
Tulburări ale sistemului nervos	●	●	●	-	-	●
Tulburări de dezvoltare	-	●	●	-	●	●
Efecte asupra reproducerii	●	-	●	-	●	-
Afectarea ficatului	●	-	-	●	●	●
Afectarea rinichilor	●	-	-	●	●	-
Dereglări ale sistemului endocrin	●	-	●	⊙	⊙	-
Efecte asupra sângelui	-	-	-	●	●	-
Scăderea IQ-ului și probleme cognitive	-	-	-	-	-	●
Hiperactivitate și tulburări neurocomportamentale	-	-	-	-	-	●
Afecțiuni dermatologice	-	-	-	-	-	●

NOTĂ: Legendă pentru simboluri: ● = Efect confirmat; ⊙ = Suspiciuni asupra efectului (neconfirmat complet); - = Efect nesemnlat pentru acest compus

Tabelul 1.5. Exemple ale impactului negativ al poluării solurilor și apelor asupra sănătății, mediului și activității economice [131]

Impact asupra:	Exemple
Sănătății	Cazualitate crescută a bolilor datorită calității precare a apei potabile
	Cazualitate crescută a bolilor datorită calității precare a apei pentru igienă
	Cazualitate crescută a bolilor datorită nesiguranței alimentare (pește contaminat, fructe, legume, etc.)
Mediului	Descrescerea biodiversității (ca rezultat al utilizării pesticidelor)
	Eutrofizarea și moartea ecosistemelor acvatice
	Degradarea landșaftului
	Creșterea emisiilor cu efect de seră
Activităților de producere	Reducerea productivității agricole (din cauza utilizării apei salinizate)
	Reducere valorii economice a produselor din cauza poluării
	Reducerea numărului de turiști în zonele poluate

Diclor-difenil-triclorețanul (DDT) este un pesticid organoclorurat care, datorită hidrofobicității sale, are o tendință ridicată de a se adsorbi pe particulele de sol și sedimente [132]. În sol, sub influența proceselor microbiene și de fotodegradare, DDT este supus descompunerii, formând produși secundari precum DDD (diclorodifenildicloroetan) și DDE (diclorodifenildicloroetenă). În condiții aerobe, DDT este transformat predominant în DDE, un compus foarte stabil și persistent în mediu. În condiții anaerobe, procesul de degradare duce la formarea DDD, care are o toxicitate similară cu DDT, dar o persistență ușor mai redusă. Aceste transformări sunt influențate de factori climatici și de utilizarea terenului, afectând dinamica reziduurilor de DDT și metaboliții săi în soluri (Figura 1.11) [133].

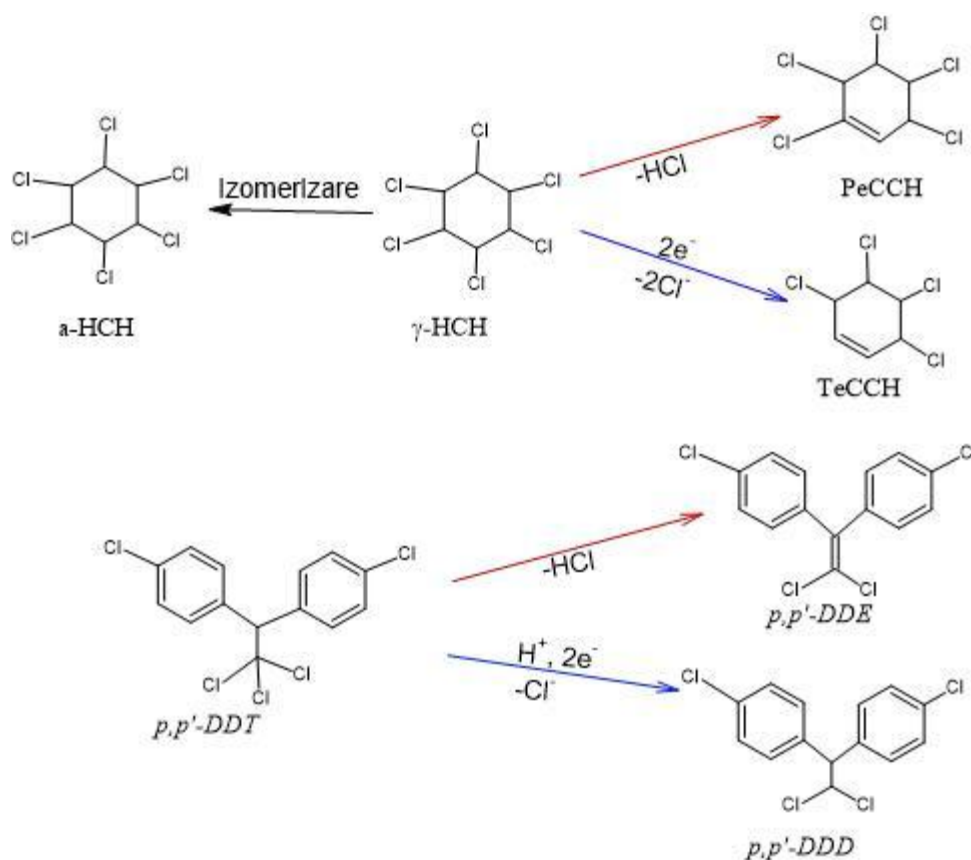


Fig. 1.11. Căi de transformare propuse a γ -HCH (a) și *p,p'*-DDT (b) [133]

*Săgețile roșii reprezintă dehidroclorinarea; săgețile albastre reprezintă decloroeliminarea; săgețile negre reprezintă alte mecanisme decât dehidroclorinarea și decloroeliminarea.

Hexaclorciclohexanul (HCH) este un amestec de izomeri organoclorurați, dintre care cel mai utilizat a fost lindanul (γ -HCH) [134]. Acesta este mai solubil în apă comparativ cu DDT, dar prezintă o persistență ridicată în sol și ape subterane. În sol, HCH, supus proceselor de biodegradare anaerobă

și dehidroclorinare, generează compuși precum pentaclorciclohexan și tetraclorciclohexan. Aceste transformări sunt influențate de factori precum tipul de sol și condițiile climatice. În medii acvatice, HCH este degradat mai lent prin hidroliză și fotodegradare, dar stabilitatea sa crește în apele reci și bogate în materie organică (Figura 1.11) [133]. Atât DDT, cât și HCH sunt compuși bioacumulativi, ceea ce înseamnă că se concentrează de-a lungul lanțului trofic, având efecte adverse asupra faunei sălbatice și sănătății umane. Persistența acestor substanțe chimice în mediu subliniază necesitatea unor măsuri stricte de monitorizare și remediere, pentru a limita expunerea și impactul negativ asupra ecosistemelor.

1.4. Concluzii la capitolul 1

1. În baza studiului publicațiilor științifice și a bazelor de date ale altor țări și unele internaționale, demonstrează că poluarea solului și a apelor reprezintă o problemă de mediu majoră, cu efecte devastatoare asupra ecosistemelor și sănătății umane. Activitățile antropice, cum ar fi utilizarea excesivă a pesticidelor și industrializarea, contribuie semnificativ la contaminarea resurselor naturale.
2. Analiza datelor existente la nivel național demonstrează existența surselor de poluare în districtul bazinului hidrografic Nistru, în particular de contaminanți organici persistenți (POPs) și metale grele. Agricultură intensivă, lipsa infrastructurii adecvate pentru gestionarea deșeurilor și practicile de irigație ineficiente amplifică poluarea resurselor de sol și apă.
3. Poluanții organici persistenți și metalele grele sunt transferați între sol, apă și atmosferă, afectând biodiversitatea și sănătatea umană. Acumularea în lanțul trofic reprezintă un risc semnificativ pentru specii și pentru populațiile umane din regiune.
4. Deși legislația națională și directivele europene stipulează măsuri de protecție a mediului, implementarea acestora întâmpină dificultăți. Lipsa unor strategii eficiente și a resurselor financiare limitează succesul programelor de depoluare.
5. Este imperativă implementarea metodelor moderne de remediere a poluării, precum utilizarea sorbenților autohtoni și a materialelor prietenoase mediului, soluții care pot contribui la diminuarea impactului poluanților și la protecția pe termen lung a resurselor naturale din districtul bazinului hidrografic Nistru.

2. MATERIALE ȘI METODE DE CERCETARE

Cercetarea prezentă expune rezultatele științifice obținute în cadrul investigațiilor realizate în perioada anilor 2014-2022 în cadrul Laboratorului de Monitoring al calității Mediului („Geolab”) și a Laboratorului Chimie Ecologică al Institutului de Chimie, Universitatea de Stat, Institutului de Microbiologie al Universității Tehnice din Moldova, precum și bazate pe informațiile obținute în cadrul proiectelor în perioada 2010-2012.

2.1. Obiectul de studiu al nivelului de poluare

Districul bazinului hidrografic Nistru este parte componentă a bazinului hidrografic al Mării Negre. Geografic, bazinul Nistrului este amplasat pe teritoriul a trei țări: Republica Moldova, Ucraina și doar o parte neînsemnată pe teritoriul Poloniei (Figura 2.1).

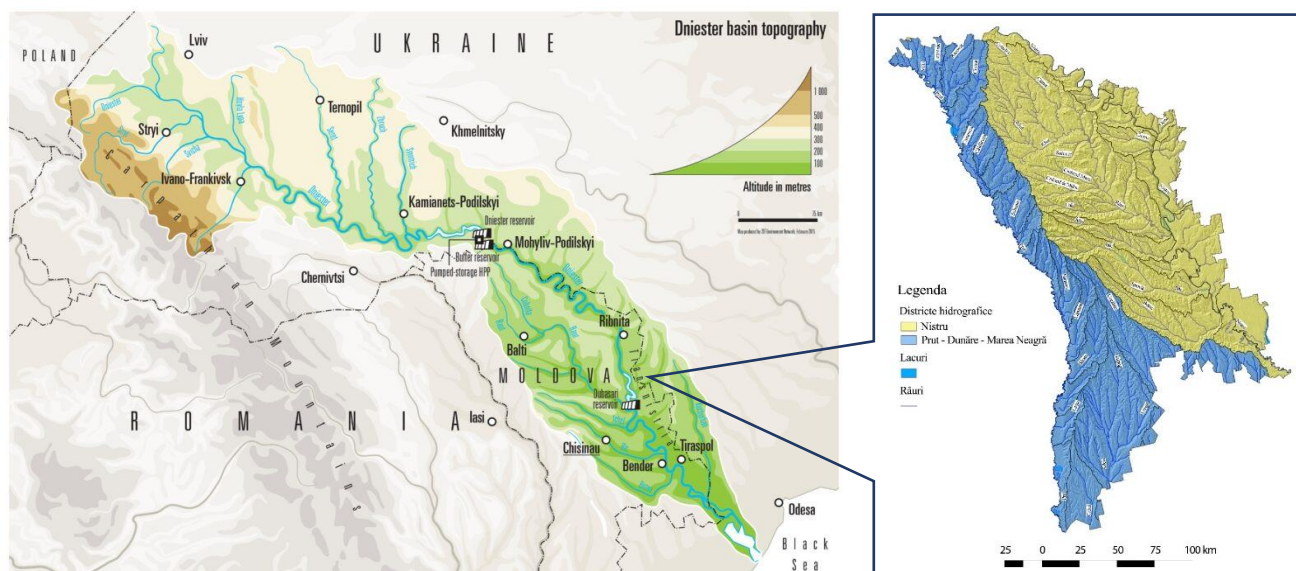


Fig. 2.1. Harta districtului bazinului hidrografic Nistru (a) suprafața totală, (b) suprafața în cadrul Republicii Moldova [135, 136]

Lungimea totală a fluviului Nistru este de 1362 kilometri, fiind pe locul 17 din lume. Râul își are originea în Munții Carpați, Ucraina, traversând teritoriul RM de-a lungul graniței de est și sud-est, și trecând din nou prin Ucraina în apropiere de coasta Mării Negre, în care și se varsă. Suprafața totală a districtului bazinului hidrografic Nistru este de 72100 km², iar în limitele RM de 19200 km², ceea ce reprezintă 26,5% din suprafața totală a bazinului și cca 59% din suprafața totală a țării [137].

Din punct de vedere administrativ, DBH Nistru se extinde pe perimetrul a 26 raioane administrative (Figura 2.2), inclusiv 15 raioane integral (Dondușeni, Drochia, Soroca, Sîngerei, Florești, Șoldănești, Rezina, Telenеști, Călărași, Orhei, Strășeni, Criuleni, Chișinău, Ialoveni, Anenii Noi), 4 raioane – mai mult de jumătate din teritoriu (Ocnіța, Rîșcani, Căușeni, Ștefan-Vodă) și 6 raioane – o anumită parte din teritoriu (Rîșcani, Glodeni, Fălești, Ungheni, Nisporeni), include 39 de orașe și 554 de sate (Anexa 2.1. Lista localităților din cadrul bazinului Nistru). În cadrul DBH Nistru sunt delimitate 14 sub-bazine hidrografice.

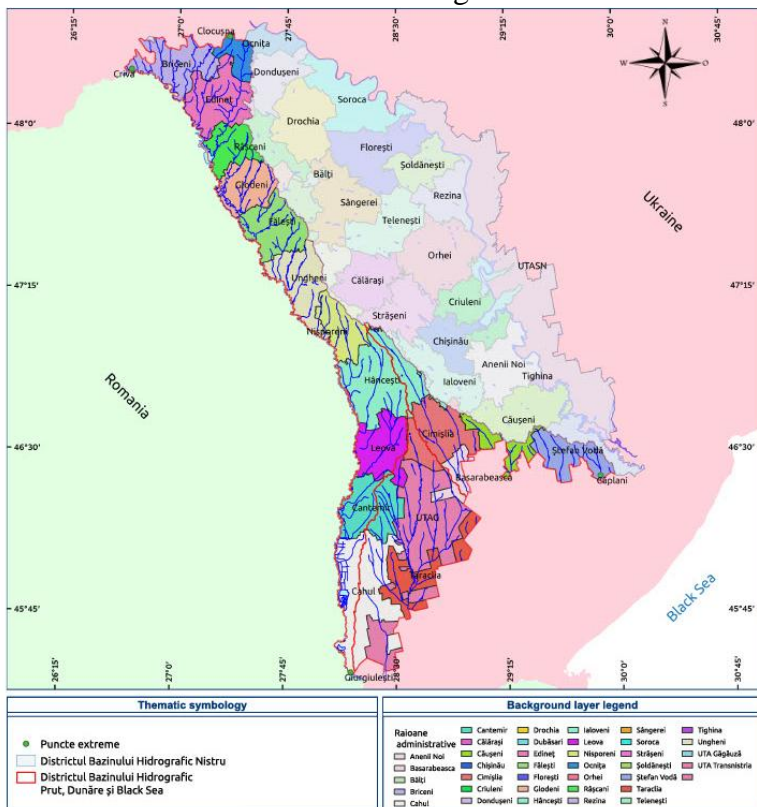


Fig. 2.2. Structura administrativă a districtului bazinului hidrografic Nistru [138]

Bazinul hidrografic al Nistrului se învecinează cu bazinul Prutului – în vest, cu bazinul Vislei – în nord-vest, în nord – cu bazinul Niprului, în est – cu bazinul Bugului de Sud, în sud-est și sud-vest – cu bazinele râurilor mici care se revarsă în Marea Neagră. Forma bazinului este un oval neregulat, strangulat la mijloc, cu o lungime de cca 700 km, și lățimea medie de 120 km. Delimitarea față de axa principală a teritoriului bazinului este următoarea: pe partea stânga, suprafața bazinului (în limitele Republicii Moldova) este de 3,5 mii km² (18,27%), iar a celei de dreapta – de 15,7 mii km² (81,72%) [139].

Clima în DBH Nistru este temperat-continentală, durata perioadei calde a anului fiind în medie de 193 zile pe an, iar observațiile meteorologice de durată arată o creștere a temperaturii medii anuale cu 0,01°C [5].

Relieful în DBH este caracterizat prin elemente de podiș, deal și câmpie, este puternic fragmentat de rețeaua hidrografică. Podișul Codrilor este o regiune de importanță peisagistică, cu versanți împăduriți, iar peisajul de canion din valea Nistrului este o regiune de recreere, dar care este determinat de alunecări de teren, surpări și alte procese geologice active.

Ecosistemele preponderante sunt cele naturale forestiere și de luncă, suprafețele împădurite constituind 11,07% din teritoriu. Pădurile sunt caracterizate de o biodiversitate semnificativă, multe organisme nefiind încă studiate pe deplin. Lunca Nistrului este regiunea în care, pe lângă cea a râului Prut, se mai întâlnesc ecosistemele palustre, care sunt areale de habitare a multor specii de plante și animale, inclusiv specii rare sau pe cale de dispariție, cum ar fi cristeiul (*Crex crex*), eretele vânăt (*Circus cyaneus*), pisica sălbatică europeană de pădure (*Felis sylvestris*), nurca europeană (*Mustela lutreola*) și bidar (*Lutra lutra*) [140].

2.2. Prelevarea probelor de sol

Probele de sol pentru determinarea poluanților organici au fost colectate în perioada 2009-2011, în primăvara-vara anului 2012, și în toamna anului 2019, din proximitatea fostelor depozite de păstrare și pregătire a pesticidelor din cele 19 raioane din bazin (Figura 2.4). Prelevarea a fost îndeplinită în conformitate cu standardul ISO 10382:2002 [141]. O probă complexă de sol (2,5 kg de sol) care cuprinde 25 de eșantioane (câte 0,1 kg fiecare), a fost colectată de pe un sit. Adâncimea de eșantionare a fost de 10-15 cm față de suprafața solului. Probele de sol au fost combinate pe câmp într-o pungă de plastic rigidă, etichetate și transportate în laborator.

2.3. Prelevarea probelor de apă

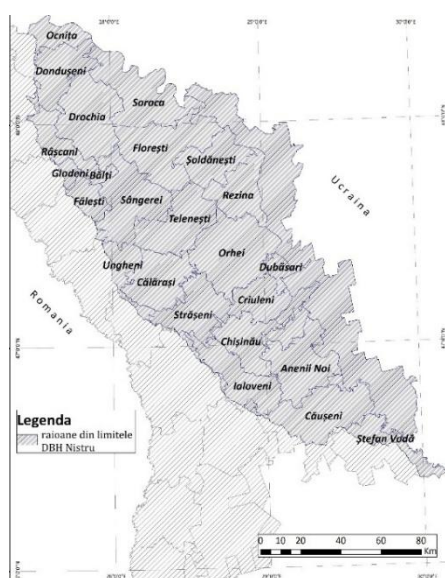


Fig. 2.3. Harta zonei de prelevare a probelor de sol (harta elaborată de autor)

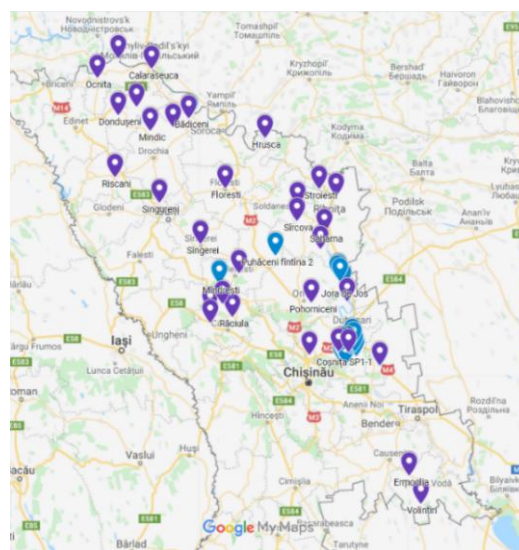


Fig. 2.4. Locațiile de prelevare a probelor de apă

Probele de apă au fost colectate în perioada 2013-2019, în perimetrul DBH Nistru (Figura 2.5). Prelevarea a fost îndeplinită în conformitate cu standardul SM SR ISO 5667-6:2017 [142], în recipiente de sticlă pentru determinarea POPs și în recipiente din PET pentru determinarea metalelor. Probele pentru determinarea POPs au fost conservate imediat după prelevare prin adăugarea n-hexanului, și păstrate la rece până a fi transmise în laborator și în perioada încercărilor de laborator. Probele pentru determinarea metalelor au fost conservate prin adăugarea a 1 mL de acid azotic concentrat.

2.4. Materiale și substanțe de testare

Cromatografie gazoasă: Pentru pregătirea probelor și analiza instrumentală au fost utilizați: acetonă (HPLC, Sigma Aldrich); n-hexan (HPLC, Sigma Aldrich); diclormetan (HPLC, Sigma Aldrich); metanol (HPLC, Sigma Aldrich); sulfat de sodiu chimic pur (Sigma Aldrich); acid azotic chimic pur (Sigma Aldrich); cupru praf, chimic pur (Sigma Aldrich); filtru de hârtie; apă distilată; silicagel pentru cromatografie în coloană cu dimensiunea granulelor de la 63 la 200 μm (Sigma Aldrich); discuri pentru extracție în fază solidă C8 sau C18.

Soluție standard de POC (Supelco®) (un amestec de 14 POC diferite: α -HCH, β -HCH, γ -HCH, heptaclor, heptaclor epoxid, aldrină, endrină, clordan, o,p'-DDE, p,p'-DDE, o,p'-DDD, p,p'-DDD, o,p'-DDT, p,p'-DDT) a fost utilizată pentru construirea curbelor de calibrare.

Soluțiile standard de POC au fost preparate prin diluarea în metanol a soluției standard stoc cu concentrații inițiale variind de la 24,0 la 248,0 $\mu\text{g/mL}$. Soluția standard stoc a fost diluată la 5 concentrații diferite (1:1000 (1 mL amestec standard și 1000 mL solvent), 1:500 (1 mL amestec standard și 500 mL solvent), 1:200 (1 mL amestec standard și 200 mL solvent), 1:100 (1 mL amestec standard și 100 mL solvent), 1:50 (1 mL amestec standard și 50 mL solvent)). Soluțiile stock au fost preparate în baloane cotate de clasa A.

Absorbție atomică: Soluțiile standard de metale (Sigma-Aldrich, Merck) au fost preparate prin diluarea în apă deionizată a soluțiilor stoc cu concentrațiile inițiale de ~ 1000 mg/L (Tab. 2.1).

Pentru extragerea metalelor au fost utilizate acidul azotic (Sigma-Aldrich, 99%), clorhidric (Sigma-Aldrich, 37%), acid fluorhidric (Sigma-Aldrich pentru analiza metalelor), peroxid de hidrogen (Sigma-Aldrich, 30%, pentru analiza metalelor).

Pentru pregătirea soluțiilor de calibrare pentru determinarea metalelor în sol, a fost preparată o soluție stoc (SS) de concentrația intermediară de 20 mg/L, din care au fost pregătite soluțiile de lucru, în baza cărora au fost construite curbele de calibrare.

Tabelul 2.1. Concentrația inițială a soluțiilor de metale

Element	Cd	Cr	Cu	Pb	Mn	Ni	Zn	As	Se	Fe
Concentrație inițială, mg/L	999	998	996	999	1000	999	999	999	1000	997

Volumele de soluție stoc, indicate în tabelul 2.2, au fost trecute în baloane cotate (clasa A) de volumul 50 mL, la care a fost adăugată o soluție de acid azotic diluat (1,5 mol/L), și aduse la cotă cu aceeași soluție de acid azotic (Tabelul 2.2).

Pentru Mangan și Crom, înainte a de a fi adus volumul la cotă, este adăugat modificatorul de matrice: soluție de clorură de lantan (III) (37 g/L de lantan) în volum de 5 mL (Tabelul 2.2).

2.5.Extracție și analiză instrumentală

Compușii POPs în probe solide (soluri, roci, etc.) au fost determinați după extracția asistată de microunde (EPA 3500B) și în probe lichide cu ajutorul extracției lichid-lichid (EPA 3510), și determinarea ulterioară prin metoda de cromatografie gazoasă, care sunt descrise mai jos.

Metalele grele au fost determinate în extractele acide ale solurilor și sedimentelor [143] și în probele de apă acidulate, prin spectrofotometrie de absorbție atomică, conform metodelor standard utilizate în laborator.

Tabelul 2.2. Concentrațiile soluțiilor de calibrare pentru determinarea metalelor în sol

Element	Caracteristica soluției	N/o a soluției standard de calibrare					
		Proba martor	1	2	3	4	5
Cadmiu	Volumul SS intermediare, mL	0	0,5	1	2,5	5	12,5
	Concentrația, mg/L	0	0,2	0,4	1,0	2,0	5,0
Crom*	Volumul SS intermediare, mL	0	1,25	2,5	5,0	12,5	25,0
	Concentrația, mg/L	0	0,5	1,0	2,0	5,0	10,0
Cupru	Volumul SS intermediare, mL	0	1,25	2,5	5,0	12,5	25,0
	Concentrația, mg/L	0	0,5	1,0	2,0	5,0	10,0
Plumb	Volumul SS intermediare, mL	0	1,25	2,5	5,0	12,5	25,0
	Concentrația, mg/L	0	0,5	1,0	2,0	5,0	10,0
Mangan*	Volumul SS intermediare, mL	0	1,25	2,5	5,0	12,5	25,0
	Concentrația, mg/L	0	0,5	1,0	2,0	5,0	10,0
Nichel	Volumul SS intermediare, mL	0	5	10	20	30	40
	Concentrația, mg/L	0	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0
Zinc	Volumul SS intermediare, mL	0	1,25	2,5	5,0	12,5	25,0
	Concentrația, mg/L	0	0,5	1,0	2,0	5,0	10,0

Extracția probelor solide

Extracție POPs. Solul a fost uscat la aer la temperatura camerei (18-20°C), omogenizat și cernut la dimensiunea particulelor de 250 μm. Procedura de extracție a fost realizată conform Metodei EPA 3500B [144]. La fiecare probă a fost adăugat standard intern (SI) înainte de extracție.

Extracția a fost efectuată pentru 10 g de probă prin sistem asistat de microunde în amestec de hexan-acetonă (20 mL, proporție 1:2, v/v). Pentru fiecare probă, extracția a fost făcută de două ori timp de 15 minute cu puterea maximă (140 W) a sistemului de extracție cu microunde pentru cea mai bună extracție. După răcire, extractele au fost colectate în condensatorul de sticlă și concentrate în n-hexan la un volum de 1 mL. Extractele au fost curățate pe coloane de cromatografie umplute cu 1 g de silicagel activat la o temperatură de 135°C timp de 16 ore. Coloana a fost condiționată cu 5 mL de hexan. Substanțele interesate au fost eluate din coloană cu 5 mL de n-hexan, urmate de 5 mL de amestec n-hexan/diclorometan (1:1, v/v). Eluații finali au fost evaporati în flux de azot până la 1 mL. A fost preparată o probă martor pentru fiecare set de opt probe de sol.

Un standard intern a fost adăugat la probe înainte de extracție: 1 mL decaclorobifenil la probă, la o concentrație adecvată pentru a obține o concentrație de 0,05 pg/mL care este apropiată sau identică cu cea a eșantionului de interes.

Extracție metale. La proba cântărită (sol nisipos – 2 grame; sol poluat – 0,5 grame), plasată în vasul de teflon termorezistent, se adaugă acid azotic, acid clorhidric și peroxid de hidrogen conform proporției: la fiecare 1 gram de probă câte 9 mL de acid azotic, 3 mL acid clorhidric și 0,5 mL de apă oxigenată. În cazul probelor cu conținut mare de silicați (nisipuri sau probe nisipoase), acidul clorhidric este înlocuit cu acid fluorhidric. Vasele din teflon se închid bine și se introduc în sistemul de microunde. Se conectează sistemul și se alege programul de mineralizare din biblioteca sistemului.

După finalizarea ciclului de mineralizare, vasele se lasă să se răcească cel puțin 1 oră, după care pot fi deschise cu ajutorul cheii speciale. Ulterior, conținutul vaselor este trecut cantitativ în baloane de 25 mL prin filtrare cu filtru "bandă albastră" și spălând cu apă deionizată. Volumul este adus la cota balonului cu apă deionizată. Probele obținute în așa mod pot fi analizate la conținutul metalelor grele prin spectroscopia atomică de absorbție.

Extracția probelor lichide

Extracția POPs. În cazul în care proba este eterogenă, conținând particule suspendate sau coloidale, este necesară o etapă preliminară de sedimentare sau filtrare a probelor pentru a facilita procesul de extracție ulterior. Extracția propriu-zisă are loc într-o pâlnie de separare, unde un volum

măsurat exact de probă, la care este adăugat standardul intern triclorobifenil și decaclorobifenil. Pâlnia este închisă etanș, se adaugă un volum de 40 mL de amestec hexan-diclorometan (2:1, v/v), iar conținutul este agitat timp de 3 minute pentru a asigura o extracție completă. După separarea fazelor apoasă și de n-hexan, acestea sunt transferate în baloane separate. Procedura se repetă pentru a maximiza extracția compușilor analizați. Pentru a evita formarea unei emulsii stabile, care ar putea afecta procesul de extracție, se poate adăuga alcool etilic sau o soluție saturată de clorură de sodiu la interfața dintre cele două faze.

Extractul obținut este apoi uscat pentru a elimina urmele de apă, prin adăugarea de sulfat de sodiu anhidru. După uscare, extractul este transferat într-o eprubetă de concentrare, fiind redus volumul până la 1 mL, folosind un flux de gaz inert (azot). Extractul final este transferat într-o fiolă, unde poate fi supus unei purificări suplimentare pentru a elimina eventualele impurități care ar putea afecta analizele ulterioare: utilizarea silicagelului sau a pulberii de cupru în cazul prezenței sulfurii, pentru a elimina interferențele în analizele cromatografice.

Extracția metalelor. Probele prelevate care au fost conservate cu acid azotic sau clorhidric nu necesită pregătire suplimentară. Pentru probele neconservate, se adaugă acid azotic concentrat sau clorhidric concentrat în raportul de 3 mL la 1 L de apă. Probele acidulate în timpul prelevării sunt analizate fie direct, fie prin evaporare preliminară (de cel mult 10 ori), fie prin diluare cu o soluție de acid azotic 0,2%.

Analiza instrumentală

Cromatografie gazoasă. Următoarele metode standardizate au fost utilizate pentru determinarea POPs-urilor în diferite matrici: metoda EPA 8081B Pesticide organoclorurate prin cromatografie gazoasă [145]; ISO/CD 23646 Calitatea solului — Determinarea pesticidelor organoclorurate prin cromatografie în gaz cu detecție selectivă în masă (GC-MS) și cromatografie în gaze cu detecție prin captură de electroni (GC-ECD) [146]; ISO 13876:2013 Calitatea solului — Determinarea bifenililor policlorurați (PCB) prin cromatografie în gaz cu detecție selectivă în masă (GC-MS) și cromatografie în gaze cu detecție prin captură de electroni (GC-ECD) . Probele de sol au fost analizate prin GC/MS în modul SIM cu ionizare electronică. Parametrii de validare pentru analiza POPs sunt prezentate în Anexa 3 [147]. Determinarea POC s-a realizat în conformitate cu procedura operațională bazată pe ISO 10382:2002 (SM SR ISO 10382:2008) [141]; pe sistemele de cromatografie de gaz Agilent 6890 și cromatografie de gaz/detector de masă Agilent 6890/5973. Parametrii sistemului sunt:

GC Agilent 6890

- Tip injector: split/splitless; temperatura - 300°C; volum injectat - 2 µL; split 5:1;
- Gaz purtător: He, 1,4 mL/min, sau viteza medie 30 cm/sec, debit constant;
- Tip coloană: HP-5MS lungime: 30 m, diametru interior 320 µm, grosime film 0,25 µm;
- Detector: µECD, temperatura – 3200°C;
- Program cuptor: inițial: 100°C timp de 1 min, prima treaptă 20°C/min, izoterm: 200°C timp de 3 min, a doua treaptă 10°C/min, izoterm: 280°C timp de 6 min;
- Înregistrator/integrator: ChemStation, ChemStation Integrator.

GC/MS Agilent 6890/5973

- Tip injector: split/splitless; temperatura - 300°C; volum injectat - 2 µL; splitless;
- Gaz purtător: He, 1,5 mL/min, sau viteza medie 49 cm/sec, debit constant;
- Tip coloană: HP-5MS lungime: 30 m, diametru interior 250 µm, grosime film 0,25 µm;
- Detector: MS, temperatura – 300°C;
- Parametrii MS: MS Quad - 150°C, interval de scanare 45-550 uam
- Program cuptor: inițial: 80°C timp de 1 min, prima treaptă 20°C/min, izoterm: 200°C timp de 2 min, a doua treaptă 10°C/min, izoterm: 280°C timp de 10 min;
- Înregistrator/integrator: ChemStation, ChemStation Integrator.

Prelucrarea datelor a fost realizată cu ajutorul softului integrat ChemStation, iar prelucrarea statistică a datelor prin intermediul MS Excel. Metoda utilizată pentru determinarea POPs a fost validată în condițiile de laborator, fiind calculate limita de detecție, limita de cuantificare, precizia, recuperarea și intervalul de lucru (Anexa A3).

Spectrofotometrie de absorbție atomică. Spectrometria de absorbție atomică (SAA) este eficientă în analiza majorității metalelor, oferind sensibilitate și precizie avansată. În cadrul cercetărilor au fost utilizate trei tehnologii SAA principale pentru analiza metalelor în apă și sol:

a) Absorbția atomică în flacără: Această metodă a fost utilizată pentru determinarea metalelor în sol (SM SR ISO 11047:2006), precum și a unor metale în apă (Cu, Zn, Fe, Sr) (SM SR ISO 8288:2006, GOST 23950-88). Pentru înlăturarea unor interferențe cauzate de matrice, pentru determinarea Cr și Mn, în probe a fost introdusă soluția de LaCl₃ (1:10, v/v). Parametrii analitici pentru metoda utilizată sunt demonstrați în tabelul 2.3.

b) Absorbția atomică în cuptor de grafit (fără flacără): Această metodă este utilizată pentru analiza metalelor prezente în concentrații mai mici. Mostrele de probă sunt evaporate și atomizate

într-un cuptor de grafit, unde absorbția atomilor metalici este măsurată. Acest proces este mai sensibil și permite detectarea metalelor în concentrații mai mici decât absorbția în flacără. Această metodă a fost utilizată pentru determinarea în probele de apă a metalelor: As, Se, Cu, Mn, Cd, Pb, Ni, Cr. Parametrii analitici pentru metoda utilizată sunt demonstrați în Tabelul 2.4.

c) Generarea de vapori reci și hidruri: Pentru metalele care formează compuși volatili sau hidruri, această metodă implică generarea de vapori sau hidruri în condiții controlate, urmată de măsurarea absorbției acestora. Această tehnică a fost utilizată pentru analiza metalelor precum mercurul (Hg), care pot fi dificil de detectat în alte condiții. Determinarea Hg a constat în reducerea speciilor de mercur prin generarea mercurului elementar, care reacționează cu borhidrura de sodiu (NaBH_4) de 0,2% (m/v) în 0,05% (m/v) NaOH, formând vapori de hidrură de mercur. Acesta este descompus și atomizat într-o celulă de cuarț la 100°C. În calitate de gaz purtător a fost utilizat argonul.

Prin utilizarea acestor tehnologii SAA, este posibilă determinarea concentrației metalelor în diferite medii în mod precis și sensibil, contribuind astfel la monitorizarea calității mediului și la evaluarea impactului activităților umane asupra ecosistemelor.

Prelucrarea datelor a fost realizată cu ajutorul softului integrat WinLab32, iar prelucrarea statistică a datelor prin intermediul MS Excel. Metoda utilizată pentru determinarea metalelor a fost validată în condițiile de laborator, fiind calculate limita de detecție, limita de cuantificare, precizia, recuperarea și intervalul de lucru (Anexa A3).

Tabelul 2.3. Parametrii tehnici de analiză a metalelor prin SAA în flacără

Element	Lungimea de undă, nm	Tip flacără	Clorură de lantan	Interferențe
Cupru	324,8	Oxidantă aer-acetilenă	-	
Cadmiu	228,8	Oxidantă aer-acetilenă	-	Fe
Plumb	283,3	Oxidantă aer-acetilenă	-	
Nichel	232,0	Oxidantă aer-acetilenă	-	Fe
Mangan	279,5	Aer-acetilenă	+	Fe, Si
Zinc	213,8	Oxidantă aer-acetilenă	-	
Crom	357,9	Aer-acetilenă	+	Fe, Al

Tabelul 2.4. Parametrii tehnici de analiză a metalelor prin SAA THGA

Element	Lungimea de undă, nm	Temperatura de piroliză, °C	Temperatura de atomizare, °C	Modificator de matrice
Cupru	324,8	1200	2000	5 µg Pd + 3 µg Mg(NO ₃) ₂
Cadmiu	228,8	500	1500	50 µg NH ₄ H ₂ PO ₄ + 3 µg Mg(NO ₃) ₂
Plumb	283,3	850	1600	50 µg NH ₄ H ₂ PO ₄ + 3 µg Mg(NO ₃) ₂
Nichel	232,0	1100	2300	-
Mangan	279,5	1300	1900	5 µg Pd + 3 µg Mg(NO ₃) ₂
Fier	248,3	1400	2100	-
Crom	357,9	1500	2300	15 µg Mg(NO ₃) ₂
Selen	196,0	1300	1900	5 µg Pd + 3 µg Mg(NO ₃) ₂
Arsen	193,7	1200	2000	5 µg Pd + 3 µg Mg(NO ₃) ₂

Asigurarea calității - Utilizarea metodei standardului intern pentru determinarea POPs

Asupra rezultatului final al determinărilor influențează așa factori cum ar fi extragerea incompletă a analiților din probă, cât și alte pierderi a extractelor în cadrul numeroaselor transferuri ale extractelor. Deci, pentru calculul influenței factorilor enumerați la corectarea rezultatului final al determinărilor, cât și pentru corectarea acestui rezultat, în probă, imediat înainte de extracție se introduce așa-numitul standard intern. Acesta reprezintă un volum exact măsurat de soluție, care conține o concentrație exactă și cunoscută de substanță (sau grup de substanțe). Substanțele cu rol de standard intern sunt alese în așa mod ca :

- 1) să prezinte aceleași proprietăți chimice ca și analiții;
- 2) să nu fie prezente în proba inițială;
- 3) concentrația ei, după ce a fost adăugată, să fie de același ordin ca și concentrația analiților.

În această metodă a fost folosit, în calitate de standard intern, decaclorobifenil (CAS # 2051-24-3). Pentru pregătirea soluției a fost utilizată o soluție standardizată și certificată, care a fost diluată până la concentrația necesară cu n-hexan.

Evaluarea nivelului de poluare

Pentru a evalua nivelul de poluare în baza câtorva metale analizate găsite în sol, a fost utilizat indicele de poluare care a fost calculat ca un parametru de evaluare a poluării pentru fiecare punct de prelevare [148].

Acest indice este definit ca:

$$I_p = \frac{C_{Met}}{\frac{CMA}{n}} \quad (2.1)$$

Unde: I_p - indicele de poluare,

C_{Met} - concentrația metalului în sol

CMA - concentrația maxim admisibilă a metalului în sol

n - numărul metalelor analizate.

2.6. Caracteristica cărbunilor activi utilizați în experimente

Pentru testarea metodelor adsorbționale de remediere la scară de laborator, au fost utilizate 3 tipuri de cărbune activat: CA – cărbune activat obținut din lemn de măr, obținut de SRL „Ecosorbent”, Republica Moldova; BAU-MF – cărbune activat obținut din cărbune din lemn; AKU – cărbune activat din sâmburi de caise, obținut de la AO Neorganica, Federația Rusă. Parametrii acestora sunt prezentați în Tabelul 2.5.

Tabelul 2.5. Indicii de calitate ai cărbunilor activi utilizați

Parametru/Tip de CA	CA	BAU-MF	AKU
Materia primă	Lemn de măr	Cărbune de lemn	Sâmburi de caise
Cenușa, %	0,52	10	3,5
Umiditatea, %	15,4	6,3	3,8
Indicele albastru de metilen, mg/g	120	210	290
Indicele de iod	842 mg/g	70 %	110%
Suprafața specifică (BET), m ² /g	771	800-900	700
Volumul sorbtiv al porilor, cm ³ /g	0,414	1,8	0,89
Volumul microporilor, cm ³ /g	0,264	0,32	0,61
Densitate, g/dm ³	n/a	250	390

2.7. Modelul de studiu pentru remedierea solului

În calitate de studiu de caz și testare a metodelor de bio-remediere a solurilor poluate a fost selectat și studiat un sit în care a fost identificată o concentrație înaltă a poluanților organici persistenți. Situl se află în raionul Criuleni, comuna Slobozia Dușca, în partea medie a pantei dreapta a râulețului fără nume care se varsă în râul Nistru. Locația sitului este prezentată în Figura 2.6.

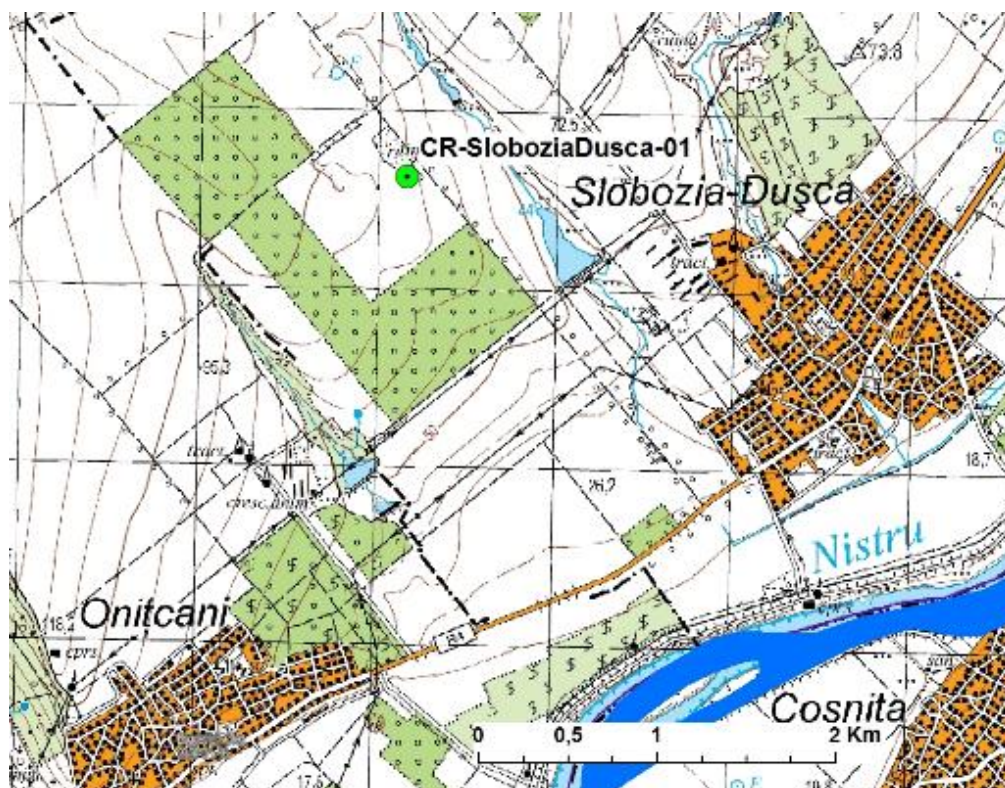


Fig. 2.5. Locația sitului selectat pentru testarea metodei de remediere a solurilor poluate cu POPs

Acest sit conține doar rămășițele fundațiilor unor clădiri vechi. Teritoriul este acoperit cu asfalt și un strat de sol artificial amestecat cu resturi ale materialelor de construcție, de grosimi variabile. În partea de sud – est, se observă semne de poluare a solului. Situl studiat este înconjurat de câmpuri agricole și o zonă forestieră artificială. Într-o zonă mai joasă a reliefului se află un lac de acumulare. Principalii receptori de risc ai solurilor poluate sunt câmpurile agricole, lacul de acumulare, lucrătorii agricoli și localitatea situată la o distanță de aproximativ 3,0 km de situl studiat.

Evaluarea calității solurilor și impactului asupra biodiversității organismelor simple a fost efectuată prin testarea respectivă în zonele cu nivelul diferit de poluare a sitului studiat. Pentru acest scop a fost prelevate probe de sol și organisme simple în patru puncte diferite. Locația de prelevare este prezentată în Figura 2.7. Trei puncte au fost din zona unde sunt urme de poluare (punctele A1, A2, A3). Iar al patrulea punct de prelevare a fost în zona forestieră artificială adiacentă (B).

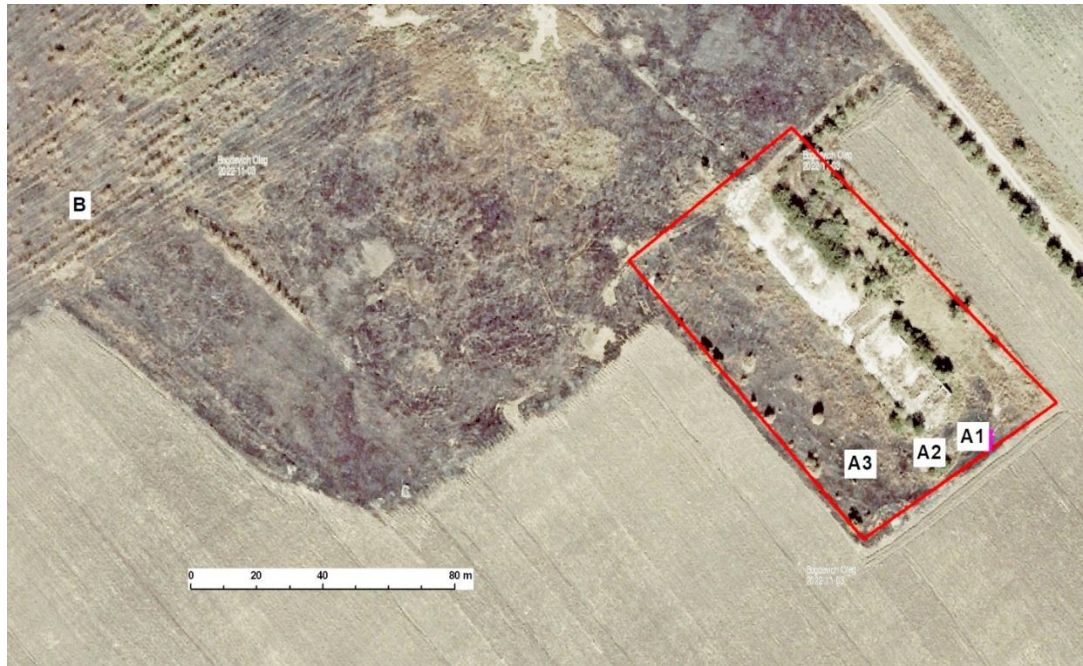


Fig. 2.6. Locația forajelor pentru studiul impactului nivelului de poluare asupra biodiversității solului: A1, A2, A3 – zona cu urme de poluare și B – zona forestieră artificială adiacentă

Cinci intervale de adâncime au fost considerate pentru prelevare, pentru analiza concentrației substanțelor POPs și studiul organismelor simple în ecosistemul solului poluat: (i). 0 – 10 cm; (ii). 10 – 20 cm; (iii). 20 – 30 cm; (iv). 40 – 50 cm.

2.8.Schema experimentului de remediere a solului

Pentru remedierea solurilor puternic contaminate a fost utilizată o variantă optimizată a metodei DAREMEND [149], recunoscută la nivel global pentru eficiența sa în remedierea solurilor poluate. Procesul de remediere utilizează fier reciclat și subproduse agricole. Pentru tratarea solurilor poluate, adaosul a fost preparat în compoziția descrisă în Tabelul 2.6.

Tabelul 2.6. Compoziția adaosului utilizat

Component	Adaos 1 (Ad1)	Adaos 2 (Ad2)
Fier	40% zgură (pilitură metalică de diferite dimensiuni)	40% pulbere (fracția 0,2 – 0,5 mm [150])
Așchii de lemn	50%	50%
Compost (gunoi de grajd fermentat)	10%	10%

Solul poluat din situl Slobozia Dușca 01, cu concentrația inițială de 500–650 mg/kg a compușilor POPs, a fost omogenizat și utilizat pentru procedura de tratare cu adaosul pregătit. Au fost realizate 10 modele (variante) de experiment și o probă martor (blank). Două variante și blank au fost realizate în trei replici. Opt variante - în două replici. Pentru analiza condițiilor microbiologice a experimentului elaborat au fost lansate un model martor și 10 modele incubaționale fără sau cu aplicarea adaosului (în doze diferite) sau a cărbunelui activat, divizat în două compartimente:

Proba martor (blank): au fost menținute în condiții aerobe și o umiditate constantă de 60% CMUM.

Modelele incubaționale cu/fără adaos sau cărbune activat: a presupus cicluri cu alternarea condițiilor aerobe și anaerobe. Condițiile anaerobe erau create prin saturarea solului poluat cu apă (80-90% CMUM), în vase acoperite cu peliculă, la întuneric și temperatura 30-35°C. Durata fazei anaerobe – 14 zile, fazei aerobe – 7 zile. La începutul fiecărei faze aerobe pelicula era înlăturată, solul afânat cu spatula de metal și lăsat la uscat până la 60%-80% CMUM (Tabelul 2.7). Schemele utilizate pentru studiul eliminării poluanților din sol sunt descrise în Tabelul 2.7.

Tabelul 2.7. Condițiile de desfășurare a experimentului [151]

Variante experimentale	Umiditatea solului (% CMUC)	Amestecare periodică	Adaos	Cărbune activat	Număr de cicluri
Experiment 1					
0 (Blank)	60	-	-	-	8
Experiment 2					
1	80/60	-/+	3 Ad1	-	8
2	80/60	-/+	6 Ad1	-	8
3	80/60	-/+	6 Ad2	-	4
4	80/60	-/+	12 Ad2	-	4
5	80/60	-/+	-	AKU	3
6	80/60	-/+	6 Ad2	AKU	3
7	80/60	-/+	-	BAU-MF	3
8	80/60	-/+	6 Ad2	BAU-MF	3
9	80/60	-/+	-	CA	3
10	80/60	-/+	6 Ad2	CA	3

În cadrul fiecărui compartiment au fost prevăzuți alți factori variabili de remediere: umiditatea solului, adăugarea compușilor minerali și organici. La montarea experimentului în sol a fost aplicat un adaos în cantitate de 3,0% și 6% de adaos 1 (Ad1) (Variantele 1 și 2), 6,0% și 12 % de Adaos 2 (Ad2) (Variantele 3-10) în raport cu masa solului. Compoziția adaosului specificată în Tabelul 2.6.

Variantele adiționale:

1. la montarea experimentului în sol au fost introduși adsorbanti (cărbune activat) în proporție de 1% din masa solului utilizat (Varianta 5 - cărbune activat AKU, Varianta 7 – cărbune activat BAU-MF și Varianta 9- cărbune activat CA);

2. la montarea experimentului în sol a fost introdus cărbune activat (1% din masa solului) și fertilizant (6% din masa solului) (Varianta 6 – cărbune activat AKU, Varianta 8 -BAU-MF, Varianta 10 -CA). Concentrația substanțelor POPs și parametrii microbiologici s-au determinat în timpul experimentului după fiecare ciclu.

Microorganismele utilizate pentru determinarea activității biologice: *Lumbricidae*, *Apporrectodea caliginosa*, *Lumbricidae (Octilasion lacteum)*, *Lumbricidae (alte specii)*, *Enidae (Chondrula tridens)*, *Helicidae (Cepaea vindobonesis)*, *Discidae (Discus ruderatus)*, *Hygromiidae (Euomphalia strigella)*, *Oniscidae*, *Pentatomidae (Aelia acuminata)*, *Pentatomidae (Eurydema ventralis)*, *Pentatomidae (Aelia rostrata)*, *Nabidae (Nabis rugosus)*, *Coreidae (Coreus marginatus)*, *Miridae*, *Thomisidae (Xysticus ulmi)*, *Clubionidae*, *Julidae*, *Carabidae (imago+larve)*, *Carabidae (Harpalus affinis)*, *Aphrophoridae (Philaenus spumarius)*, *Coccinellidae*, *Staphylinidae*, *Forficulidae (Forficula auricularia)*, *Rhyparochromidae (Rhyparochromus vulgaris)*, *Formicidae* precum și alte specii neidentificate. Analiza organismelor în sol a fost efectuată în colaborare cu Institutul de Pedologie, Agrochimie și Protecție a Solului „Nicolae Dimo”. Analiza substanțelor POPs a fost făcută în cadrul Laboratorului de Monitoring al Calității mediului.

2.9.Schema experimentală pentru remedierea apelor naturale

În calitate de sorbenți au fost utilizate pectine comerciale de mere, intacte și oxidate cu H_2O_2 . Sarea $Hg(NO_3)_2$ a fost utilizată ca sursă de ioni de mercur, iar sarea $Pb(CH_3COO)_2 \times 3H_2O$ – în calitate de sursă de ion de Pb^{2+} .

Experimentele au fost realizate prin adăugarea a 50 mg de pectină la 50 mL soluție de Hg^{2+} de concentrație cunoscută în baloane conice de 100 mL, și 100 mg de pectină la 50 mL soluție de Pb^{2+} , urmate de agitare timp de 6 ore într-un agitator electro-mecanic. După acest interval, faza solidă a fost separată prin filtrare folosind hârtie de filtru cu bandă albastră, iar concentrația de echilibru a ionilor de mercur a fost determinată prin spectroscopie de absorbție atomică (generare de vapori reci și hidruri), iar a ionilor de Pb^{2+} a fost măsurată prin spectroscopie de absorbție atomică, utilizând atomizare electrotermică.

2.10. Concluzii la capitolul 2

1. Au fost prezentate caracteristicile fizico-geografice și unele caracteristici social-economice, împreună cu harta bazinului hidrografic Nistru, care reprezintă obiectul de studiu al cercetării. În plus, a fost furnizate hărțile cu indicarea locurilor de prelevare a probelor de apă și probelor de sol.
2. Au fost detaliate metodele de analiză utilizate, împreună cu parametrii de validare/verificare din cadrul Laboratorului de Monitoring al Calității Mediului, Institutul de Chimie al USM.
3. Prelevarea, pregătirea și analiza probelor au fost efectuate în conformitate cu metodele standardizate, recunoscute la nivel național și internațional, care au fost verificate și/sau validate pentru adecvarea la scopul propus.
4. Au fost explicate condițiile de studiere a proceselor de înlăturare a poluanților din sol și apă prin intermediul sorbenților.

3. GRADUL DE POLUARE AL SOLURILOR ȘI APELOR NATURALE

În cadrul bazinului râului Nistru, teritoriul care se află în limitele administrative ale Republicii Moldova, circa 76% din terenuri sunt utilizate în agricultură și doar 9% sunt ocupate de păduri. Utilizarea terenurilor preponderent în agricultură în acest teritoriu creează presiuni asupra mediului, care duc la degradarea solului, modificarea ecosistemelor naturale, creșterea cantității de sedimente în apele de suprafață ca rezultat al scurgerilor de pe terenurile agricole [6].

3.1. Poluarea solurilor în DBH Nistru

În cadrul DBH Nistru, solurile sunt influențate de procesele geodinamice, datorită reliefului fragmentat, și de factorul antropic, care se exprimă prin defrișări excesive, distrugerea fâșiilor forestiere de protecție și celor de protecție a râurilor, unele lucrări hidrotehnice, exploatarea excesivă a resurselor minerale.

Degradarea solurilor, exprimată prin deteriorarea structurii și înrăutățirea proprietăților fizice, este cauzată atât de activitățile agricole, dar și ca rezultat al utilizării în scopuri de irigare a apei care nu corespunde cerințelor pentru folosința apei în acest scop.

POPs-urile în solurile din districtului bazinului hidrografic Nistru

Șaisprezece compuși din categoria POPs au fost analizați și identificați în 794 de eșantioane ale solurilor din preajma fostelor depozite de pesticide din cele 26 raioane care se află în DBH Nistru. Rezultatele obținute în perioada 2010-2020 oferă o mai bună înțelegere a transformărilor acestor poluanți în mediu și a riscurilor asociate poluării agricole și industriale.

Compușii studiați au fost: clordan, toxafen, heptaclor, mirex, o,p'-DDE, p,p'-DDE, o,p'-DDD, p,p'-DDD, o,p'-DDT, p,p'-DDT, , α -HCH, β -HCH, γ -HCH, aldrină, dieldrina, endrina,

Rezultatele statistice obținute pentru concentrația de POPs în solurile din DBH al Nistrului din Republica Moldova sunt prezentate în Tabelul 3.1.

Conform rezultatelor obținute, valorile medii ale concentrației totale a compușilor POPs (Σ POPs) au variat în intervalul 1,91 - 444,08 mg/kg (Tabelul 3.1), cu valori minime a concentrației de la nedetectabil până la valori maxime de 6549,9 mg/kg. Cea mai mare valoare a concentrației medii a fost identificată în raionul Dondușeni (444,1 mg/kg), iar cea mai mică în raionul Ungheni (1,91 mg/kg) (Tabelul 3.1 și Figura 3.1) [152].

Tabelul 3.1. Concentrațiile de POPs în probele de sol analizate, mg/kg

Raion	Nr. de probe analizate	C _m (ΣPOPs)	Min	Max	Mediana	S
Anenii Noi	50	12,5	0,009	205,1	0,74	38
Bălți	2	9,2	8,7	9,8	9,2	0,73
Călărași	77	20,1	0,024	250,0	1,63	48,9
Căușeni	54	137,2	0,079	5568,4	8,41	755,4
Chișinău	20	27,8	0,081	148,9	3,92	51,9
Criuleni	28	6,7	0,01	41,6	1,03	11,9
Dondușeni	26	444,1	0,82	6044,9	9,7	1280,5
Drochia	40	54,8	0	777,8	5,69	135,7
Dubăsari	12	126,2	0,86	759,8	4,14	277,1
Fălești	12	5,8	0,11	34,4	2,26	10,2
Florești	54	245,1	0,29	2581,9	5,17	626,2
Ialoveni	31	7,1	0,022	36,9	2,21	10,4
Nisporeni	4	127,6	0,45	501,6	4,2	249,3
Ocnîța	16	83,9	0,26	436,6	20,31	127,7
Orhei	39	7,68	0	1712,8	2,46	294,8
Rezina	39	209,4	0,31	3828,1	4,31	735,5
Rîșcani	16	21,2	0,17	116,4	3,45	38,1
Sîngerei	53	55,2	0,077	1876,9	3,5	265,9
Șoldănești	30	417,9	1,04	6549,9	19,58	1277,5
Soroca	56	84	0,072	1953,6	4,1	286,6
Ștefan-Vodă	23	180,6	0,06	2944,5	1,8	614,4
Strășeni	48	17,6	0,009	391,6	1,46	62,8
Telenești	56	36,5	0,19	945,2	2,39	129,8
Ungheni	8	1,91	0,099	5,37	1,54	1,83

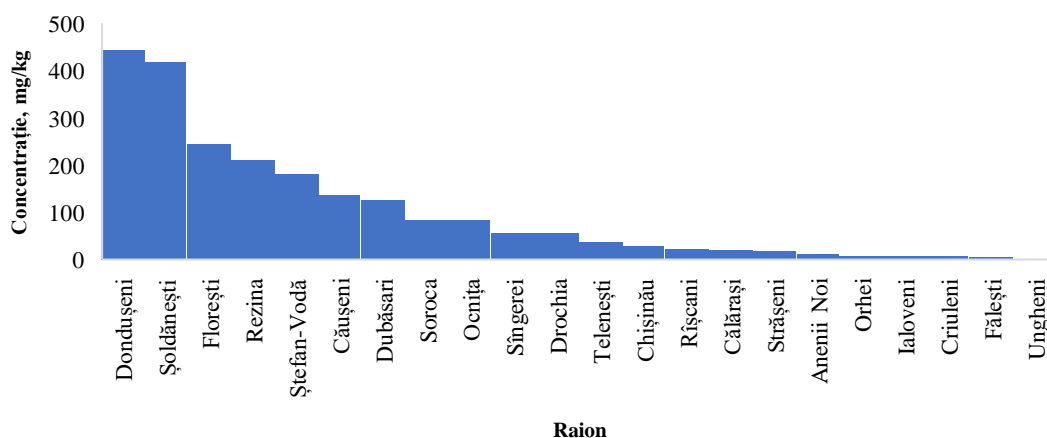


Fig. 3.1. Valorile medii ale concentrației totale a POPs identificate, conform raioanelor [152]

Concentrațiile totale de DDT (Σ DDTs), compuse din doi izomeri DDT și patru produse de degradare ai DDT (o, p'-DDT, p, p'-DDT și o, p'-DDD, p, p'-DDD, o, p' -DDE, p, p'-DDE), au fost de până la 2411 mg/kg greutate uscată. Concentrația medie a Σ DDTs observată în siturile analizate a fost de la 1,3 până la 166,7 mg/kg. Conținutul total de HCH (Σ HCHs), care este suma concentrațiilor de izomeri α , β și γ , a fost de până la 3747,5 mg/kg greutate uscată. Concentrația medie a Σ HCHs a fost în intervalul de la 0,6 mg/kg până la 183,8 mg/kg. În conformitate cu CMA pentru sol în Republica Moldova, valorile medii ale Σ DDTs și Σ HCHs depășesc normele pentru sol (0,1 mg/kg) cu câteva ordine, indicând poluarea severă a solurilor.

Valorile descriptive ale concentrațiilor medii de Σ DDTs și Σ HCHs sunt prezentate în Tabelele A4.1 și A4.2 din Anexa 4. Din cele 26 de raioane studiate din DBH Nistru, în toate au fost observate depășiri a CMA, atât pentru Σ DDTs cât și pentru Σ HCHs (Figura 3.2).

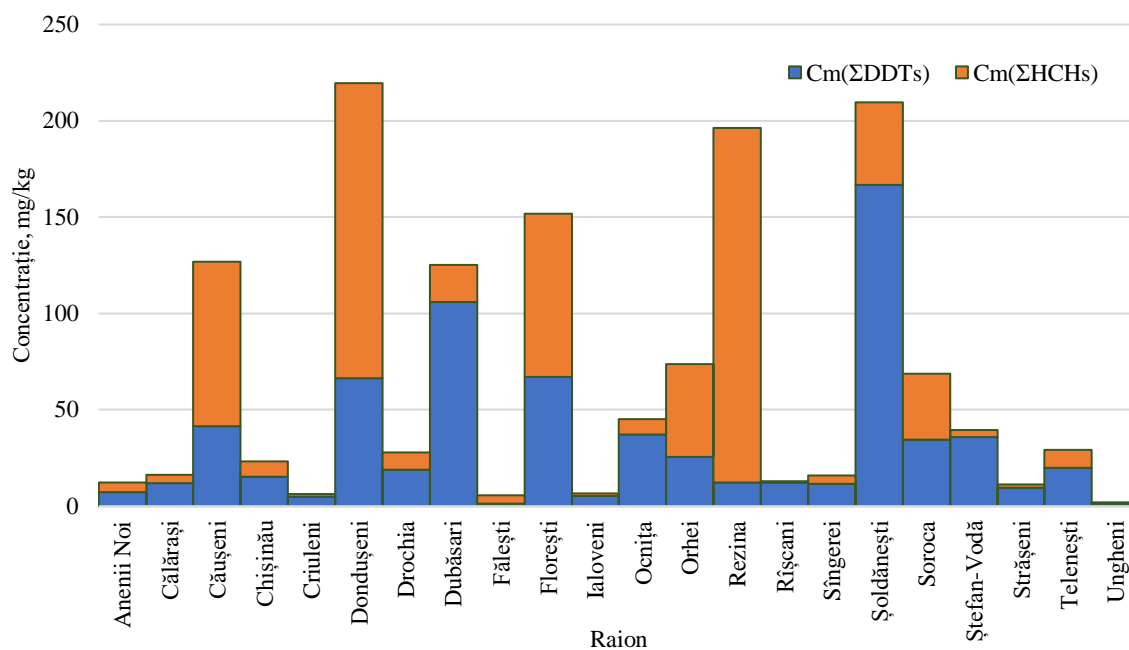
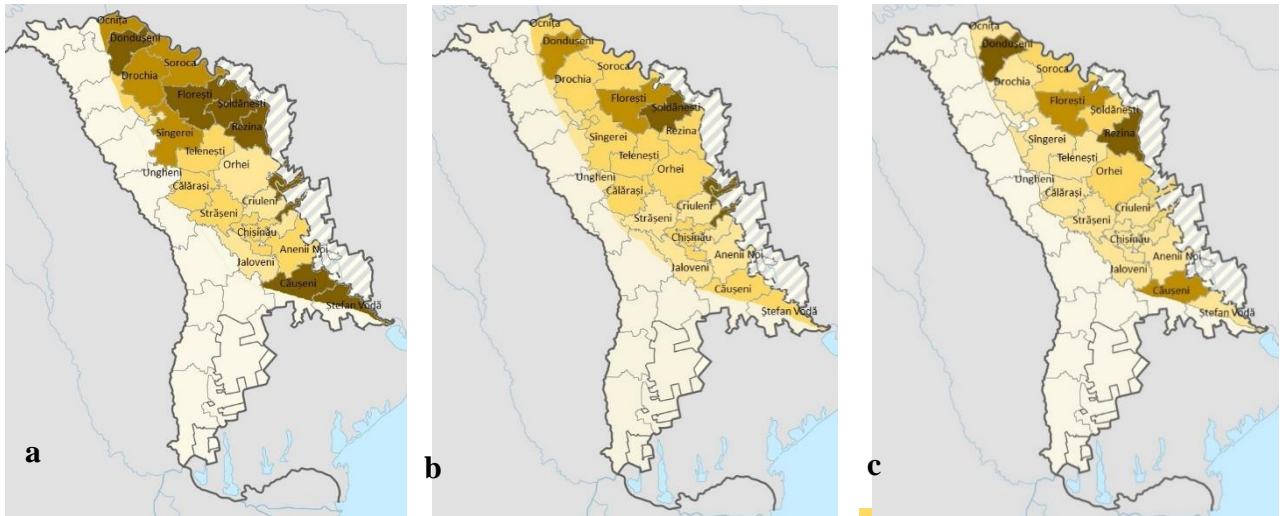


Fig. 3.2. Valorile medii ale concentrației Σ DDTs și Σ HCH identificate, conform raioanelor [153]

Concentrația medie a Σ DDTs, în majoritatea probelor studiate de sol (72,7%) este relativ mai mare decât concentrația medie a Σ HCHs (27,3%), dar totuși concentrațiile medii ale Σ DDTs și Σ HCHs sunt distribuite uniform între probe (Figura 3.3).



Legendă: Concentrația totală în sol, mg/kg: 0-1 1-10 10-50 50-100 >100

Fig. 3.3. Distribuția concentrațiilor totale medii a) POPs-urilor, b) ΣDDTs și c) ΣHCH și în districtul bazinului hidrografic Nistru (hăți elaborate de autor)

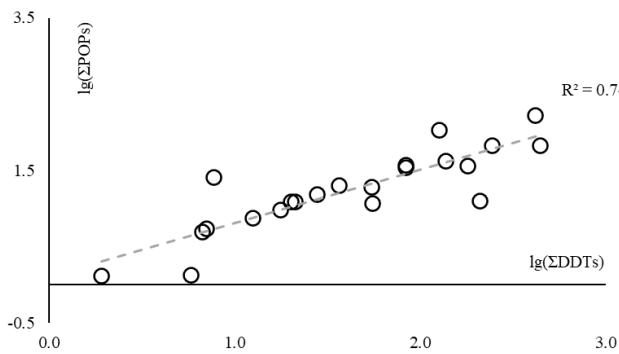


Fig. 3.4. Relația dintre logaritmul zecimal al concentrației ΣDDTs și logaritmul zecimal al concentrației ΣPOPs în probele de sol studiate

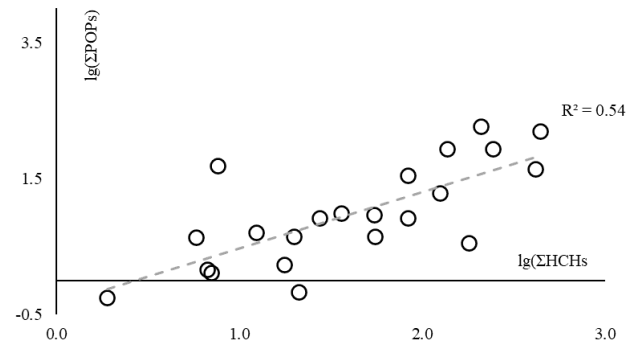


Fig. 3.5. Relația dintre logaritmul zecimal al concentrației ΣHCHs și logaritmul zecimal al concentrației ΣPOPs în probele de sol studiate

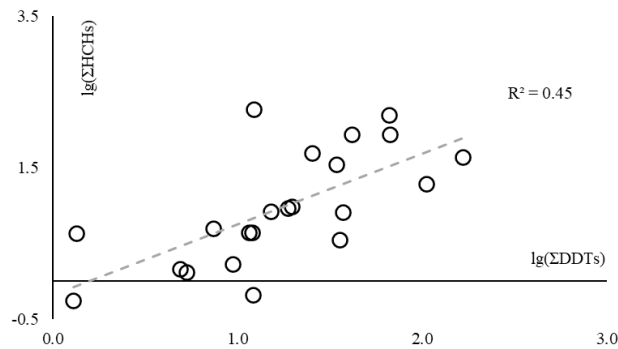


Fig. 3.6. Relația dintre logaritmul zecimal al concentrației ΣDDTs și logaritmul zecimal al concentrației ΣHCHs în probele de sol studiate

Există două motive posibile care ar putea explica concentrațiile mari de Σ DDT în probele de sol în comparație cu concentrația de Σ HCH. Prima posibilitate este că HCH-urile au proprietăți lipofile mai puțin pronunțate, o volatilitate mai mare și o solubilitate în apă mai mare decât compușii grupului DDT [154], astfel ar putea fi transferate mai ușor de la punctul sursă spre terenurile agricole și apele de suprafață din apropiere prin scurgerile de suprafață. Pe de altă parte, se poate datora utilizării lor diferite și a cantității stocate în perioada sovietică (în perioada 1960-1980). După Li et al. [155], pe teritoriul Republicii Moldova au fost utilizate cca 200 tone de γ -HCH, variind de la 13 la 305 tone în perioada din 1960 până în 1990. Aceiași autori, au estimat utilizarea de compuși din grupul de DDT ca fiind de 500 până la 1000 de tone în aceeași perioadă.

A fost observată o corelație între concentrația de Σ HCHs și concentrația de Σ DDTs ($R^2 > 0,45$), cum este prezentat în Figura 3.5, sugerând că acestea pot avea surse similare și comportament similar [156].

Tabelul 3.2. Valorile coeficientului de determinare dintre concentrațiile grupurilor POPs, DDTs și HCHs

Raionul	Nr. de probe	Σ POPs vs Σ DDTs	Σ DDTs vs Σ DDD	Σ DDTs vs Σ DDE	Σ DDTs vs Σ DDT	Σ POPs vs Σ HCHs	Σ HCHs vs α -HCH	Σ HCHs vs β -HCH	Σ HCHs vs γ -HCH
		R^2	R^2	R^2	R^2	R^2	R^2	R^2	R^2
Anenii Noi	50	0,87	0,92	0,93	0,96	0,37	0,7	0,93	0,87
Călărași	77	0,86	0,86	0,9	0,93	0,58	0,7	0,97	0,58
Chișinău	20	0,8	0,87	0,94	0,9	0,59	0,81	0,96	0,9
Căușeni	54	0,85	0,93	0,88	0,96	0,63	0,86	0,87	0,81
Criuleni	28	0,85	0,95	0,96	0,76	0,74	0,42	0,95	0,94
Dondușeni	26	0,84	0,94	0,72	0,94	0,79	0,83	0,94	0,9
Drochia	40	0,87	0,94	0,92	0,93	0,67	0,43	0,86	0,71
Dubăsari	12	0,87	0,96	0,96	0,89	0,7	0,94	0,95	0,95
Fălești	12	0,59	0,85	0,83	0,98	0,7	0,53	0,99	0,98
Florești	54	0,87	0,93	0,88	0,93	0,74	0,89	0,95	0,89
Ialoveni	31	0,9	0,77	0,91	0,79	0,74	0,73	0,94	0,86
Ocnita	16	0,86	0,78	0,82	0,95	0,6	0,62	0,95	0,93
Orhei	39	0,59	0,73	0,91	0,95	0,62	0,69	0,96	0,58
Rezina	39	0,57	0,91	0,88	0,98	0,75	0,86	0,81	0,89
Rîșcani	16	0,96	0,95	0,87	0,98	0,56	0,4	0,95	0,85
Sîngerei	53	0,73	0,91	0,89	0,89	0,35	0,56	0,92	0,83
Soroca	56	0,81	0,93	0,88	0,97	0,71	0,86	0,91	0,86
Strășeni	48	0,95	0,93	0,84	0,95	0,61	0,64	0,91	0,86
Șoldănești	30	0,79	0,94	0,84	0,97	0,54	0,79	0,95	0,81
Ștefan-Vodă	23	0,94	0,95	0,95	0,98	0,46	0,79	0,97	0,94
Telenești	56	0,79	0,94	0,89	0,96	0,75	0,54	0,92	0,67
Ungheni	8	0,76	0,97	0,99	0,81	0,8	0,32	0,83	0,96

Analiza detaliată, a fiecărui raion în parte, oferă un tablou mai amplu pentru a identifica legăturile și modul de transport sau transformare a compușilor din categoria DDT și HCH. În acest scop au fost calculate și cercetate câteva tipuri de corelație dintre aceste grupuri de compuși chimici, rezultatele fiind prezentate în Tabelul 3.2. Au fost analizate corelațiile dintre: conținutul total de POPs și cel al Σ DDTs și al Σ HCHs, conținutul total de Σ DDTs și cel al compușilor DDT, DDD, DDE, precum și corelația dintre conținutul total de HCH și cel al izomerilor α -, β - și γ -HCH.

Așadar, datele reflectate în Tabelul 3.2 confirmă faptul că poluanții majoritari sunt din grupul DDT (coeficientul de corelație R^2 fiind mai mare în cazul a 18 raioane din 26), și mai puțin pentru HCH. Analizând corelația dintre conținutul total de compuși Σ DDT și al grupurilor DDE, DDD și DDT, în cele mai multe cazuri este observată o corelație bună între conținutul total de compuși Σ DDT și izomerii DDT ($R^2 > 0,9$) pentru 15 raioane din 26, iar pentru grupul Σ HCH, corelație mai bună ($R^2 > 0,85$) pentru 20 raioane din 26.

Compoziția DDT-ului tehnic include în general din izomeri p,p'-DDT (cca 85%), și cantități mai mici de izomeri o,p'-DDT și o,o'-DDT [132]. Reziduurile DDT-urilor din mediu includ p,p'-DDT, izomerul său o,p'-DDT și produsele lor de degradare (o,p'- și p,p'- diclorodifenildicloretilen (o,p'-DDE și p,p'-DDE) și o,p'- și p,p'- diclorodifenildiclorețan (o,p'-DDD și p,p'-DDD)). În ecosistemele naturale, p,p'-DDT degradează în mare parte în p,p'-DDE și p,p'-DDD ca o consecință a acțiunii diferiților factori de mediu [132].

Izomerii p,p' ai DDT, DDD și DDE au fost identificați în eșantioanele analizate în concentrație mai mare decât compușii asociați o,p'. Reziduurile p,p'-DDT au fost detectate la niveluri $\leq 742,3$ mg/kg (greutate uscată) în 91% din totalul probelor de sol. Izomerul p, p'-DDE a fost detectat în 99%, cu niveluri $\leq 494,1$ mg/kg și p, p'-DDD în 84% de probe cu niveluri $\leq 229,3$ mg/kg (Tabelul 3.3).

Concentrațiile medii de compuși individuali în probele de sol au fost după cum urmează: o,p'-DDE < o,p'-DDD < p,p'-DDD < p,p'-DDE < p,p'-DDT < o,p'-DDT < α -HCH < β -HCH < γ -HCH (Tabelul 3.3). O astfel de succesiune ar putea fi explicată prin transformarea DDT în produsele sale de degradare, DDE și DDD (Figura 3.7).

După aplicarea DDT, o cantitate considerabilă din DDT poate fi transformată în p,p'-DDE [157].

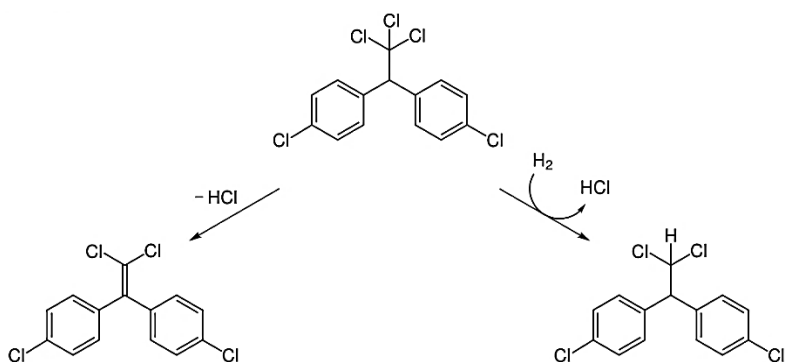


Fig. 3.7. Transformarea prin descompunere a DDT[158]

În Tabelul 3.3, este prezentată distribuția concentrației totale a izomerilor DDT și a produselor de degradare a acestora (DDE și DDD), sugerând că izomerii DDT sunt mai abundenți în solurile din zona studiată.

Astfel, sursele de DDT-uri ar putea fi identificate în funcție de raporturile dintre (p,p'-DDE + p,p'-DDD)/p, p'-DDT sau p,p'-DDE/p, p'-DDT. O valoare a raportului >1 sugerează o introducere anterioară, mai veche de DDT și, respectiv, un raport <1, sugerează o poluare recentă [154, 159, 160].

Tabelul 3.3. Concentrațiile de POPs în eșantioanele analizate, mg/kg

Compus	C _m	Min	Max	Mediana	S
o,p'-DDE	2,048	<0,005	165,4	0,09	11,3
p,p'-DDE	6,53	<0,005	494,1	0,44	33,2
o,p'-DDD	2,4	<0,005	141,6	0,09	10,7
p,p'-DDD	4,06	<0,005	229,3	0,13	18,96
o,p'-DDT	9,7	<0,005	789,7	0,25	52,4
p,p'-DDT	7,8	<0,005	742,3	0,22	41,7
α-HCH	13,6	<0,005	3725,2	0,089	152,1
β-HCH	13,99	<0,005	2270,6	0,29	113,4
γ-HCH	14,11	<0,005	3713,6	0,075	169,6
Clordan	2,65	<0,005	154,4	0,17	11,7
Toxafen	312,3	<0,005	4838,7	55,5	806,8
Heptaclor	1,57	<0,005	92,2	0,28	7,82
Mirex	<0,005	<0,005	-	-	-
Aldrină	<0,005	<0,005	-	-	-
Dieldrina	<0,005	<0,005	-	-	-
Endrina	<0,005	<0,005	-	-	-
HCB	<0,005	<0,005	-	-	-

Starea de degradare a DDT a fost evaluată utilizând raportul (DDE + DDD)/DDT, care a variat de la 0,039 la 736,96 [159]. În 71% din probele de sol analizate, aceste rapoarte au arătat surse vechi de poluare cu DDT, indicând faptul că reziduurile DDT s-au transformat semnificativ în produsele lor de degradare în aceste zone. Există corelații puternice pozitive între concentrațiile izomerilor DDT și a produselor de degradare a acestora ($R^2 = 0,72-0,99$, $p < 0,01$), indicând surse comune de poluare (Tabelul 3.2).

Reziduurile α -HCH au fost detectate la niveluri de până la 3725,2 mg/kg greutate uscată în 89% din totalul probelor de sol. Izomerul β -HCH a fost detectat în 92% din probele analizate, cu niveluri de până la 2270,6 mg/kg și izomerul γ -HCH în 70% cu niveluri $\leq 3713,6$ mg/kg (Tabelul 3.3).

Distribuția izomerilor HCH în totalul HCH-urilor a variat între probele de sol. Acest lucru poate fi asociat cu izomerizarea HCH în timpul procesului de transformare în sol, precum și de diferențele dintre proprietățile fizico-chimice și ratele de degradare [159]. β -HCH a fost cel mai dominant izomer în probele de sol, fapt care se datorează diferențelor între ratele de degradare ale izomerilor HCH, β -HCH fiind cel mai stabil și persistent în sol [161, 162]. HCH tehnic conține α -HCH într-o proporție mai mare (60-70%) decât β -HCH (doar 5-12%), predominarea β -HCH în probele de sol indică aplicarea istorică a HCH ca sursă principală de HCH. Persistența β -HCH în sol se datorează în principal coeficientului de partiție mai mare (K_{ow}) și presiunii mai mici a vaporilor decât a altor izomeri HCH, ceea ce face ca acesta să fie mai ușor adsorbit și mai puțin evaporat din sol. Valoarea raportului α -HCH/ γ -HCH a variat de la 0 la 52, fiind identificate atât valori mici, cât și mari, indicând atât lindanul, cât și HCH tehnic ca surse de poluare cu HCH. Valorile mari ale raportului pot fi legate de aplicarea istorică și de transformarea γ -HCH în α -HCH [163]. Există corelații puternice pozitive între concentrațiile izomerilor HCH ($R^2 = 0,32-0,99$, $p < 0,01$) (Tabelul 3.2), indicând surse obișnuite de poluare.

Altă sursă importantă de HCH este utilizarea lindanului (constituie 99% γ -HCH). Valoarea raportului izomerilor $\beta/(\alpha+\gamma) > 1$ indică utilizarea istorică a HCH tehnic, iar o valoare a raportului cuprins între 0,1 și 0,5 arată utilizarea lindanului ca sursa de poluare a solului [159]. În cercetarea efectuată, pentru circa 60% din solurile analizate raportul izomerilor $\beta/(\alpha+\gamma) > 1$ și pentru circa 16,5 din soluri valoarea raportului a fost cuprinsă între 0,1 și 0,5. Astfel, putem concluziona că în aceste regiuni (raioanele Călărași, Chișinău, Dondușeni, Drochia, Dubăsari, Fălești, Ocnița, Orhei, Rîșcani, Șoldănești, Ștefan-Vodă, Strășeni, Telenești, Ungheni) sursa de poluare o reprezintă utilizarea în trecut a HCH tehnic (ponderea probelor în care raportul izomerilor $\beta/(\alpha+\gamma) > 1$ este mai mare de 50%).

Metalele grele în solurile din DBH Nistru

Concentrațiile mari ale metalelor în componentele mediului poate reprezenta o problemă din cauza efectelor toxice ale metalelor, acumulării acestora de-a lungul lanțului trofic și riscului de a deveni o sursă secundară de poluare pentru apele naturale, în special pentru cele subterane.

În trecut, poluarea solurilor cu metale era preponderent caracterizată de prezența excesivă a unui metal. Spre deosebire, în perioada recentă, este tot mai de întâlnită poluarea cu mai multe metale, un fenomen care multiplică efectele asociate cu poluarea. De exemplu, Qin et al a demonstrat în 2008 că procesul de respirație a solului este influențat de poluarea cu metalele grele în următoarea succesiune $Cu > Pb > Cu$ [25]. Au fost cercetate 82 de probe de sol prelevate din 21 localități (Figura 3.8).

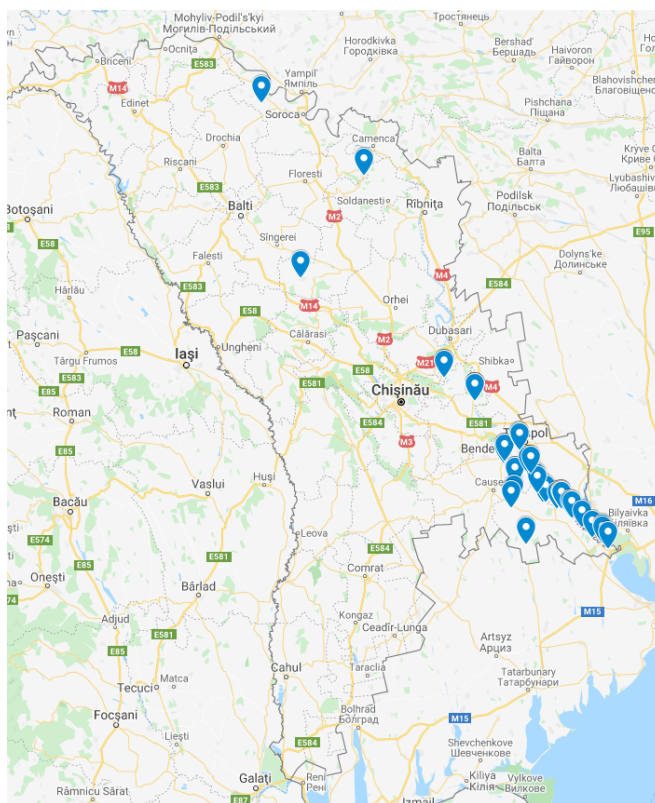


Fig. 3.8. Locațiile de prelevare a probelor de sol pentru determinarea metalelor

Concentrațiile de Cu și Zn au fost determinate în toate probele de sol. În 26 de probe de sol au fost determinate suplimentar Fe și Mn, iar în alte 20 probe de sol au fost determinate suplimentar Pb, Cd, Ni și Hg. Rezultatele sunt prezentate în Tabelul 3.4. Analiza datelor a identificat că în cazul Cu, Zn și Pb au fost observate depășiri ale CMA pentru sol: de 1,05-1,95 ori pentru Cu (în 2 cazuri), de 1,1-2,1 ori pentru Zn (în 3 cazuri) și de 1,2-1,8 ori pentru Pb (în 2 cazuri). Astfel, per general, nu este observat un nivel înalt de poluare a solurilor cu metale.

În cazul evaluării indicelui de poluare I_p [148], valoarea acestuia mai mică decât 1 indică concentrația medie a metalelor mai mică decât valorile de referință, conform legislației naționale, iar o valoare a indicelui de poluare >1 , demonstrează că, în mediu, concentrația metalelor este mai mare decât CMA. În aproape toate locațiile evaluate, I_p are valori mai mici decât 1, cu excepția uneia, pentru care $I_p=1,01$, ceea ce demonstrează concentrații mai mici decât CMA pentru metalele analizate.

Comparând concentrațiile medii ale metalelor analizate putem identifica următorul șir: $Fe > Mn > Zn > Cu > Pb > Ni > Cd > Hg$, deci concentrația de Fe este cea mai mare și cea de Hg cea mai mică.

Tabelul 3.4. Concentrațiile de metale în probele de sol analizate, (mg/kg)

Metal	Nr. de probe	CMA	C_m	Min	Max	Mediana	S	CV	Asimetrie
Cu	82	140* [164]	36,4	5,1	272,4	24,5	38,3	1,05	3,69
Zn	82	300* [164]	71,7	8,8	628	45,5	88,6	1,24	3,85
Fe	26	-	9238,3	1,1	22208	10451	8348	0,9	0,07
Mn	26	1500 [36]	448,4	266	695,2	427,1	106,7	0,24	0,23
Pb	20	300* [164] 32 [36]	23,7	13,3	56,2	18,2	12,8	0,54	1,88
Cd	20	3* [164]	0,7	0,42	0,84	0,7	0,13	0,18	-0,99
Ni	20	75* [164]	18,5	3,5	26,25	19,25	5,4	0,29	-1,35
Hg	20	1,5* [164] 2,1 [36]	0,07	0,01	0,18	0,06	0,05	0,72	0,92

Notă: Valorile marcate cu simbolul * se referă la terenurile agricole.

Pentru toate metalele investigate, coeficienții de variație calculați se regăsesc într-un larg interval de valori, ceea ce indică variația mare a concentrațiilor acestor elemente. Valorile de asimetrie ale tuturor metalelor grele, cu excepția Fe și Mn, Cd și Hg, sunt mai mari decât unitatea, ceea ce înseamnă că aceste elemente au tendința pozitivă către concentrații mai mici, ceea ce este confirmat și de faptul că concentrațiile lor mediane sunt mai mici decât concentrațiile medii [165].

Pentru 13 locații, eșantioanele au fost prelevate de la 2 adâncimi diferite: 0 – 20 cm și 20 – 40 cm, pentru a studia transferul pe verticală a metalelor. În acest caz au fost analizate metalele Cu, Fe, Mn și Zn (Figura 3.9).

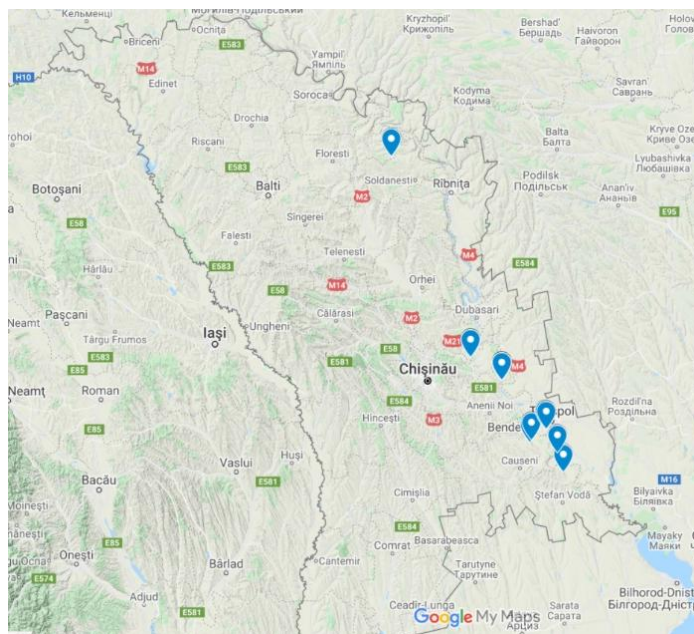


Fig. 3.9. Locațiile în care a fost studiat transferul pe verticală a metalelor

Așa metale ca Zn și Cu sunt deseori elemente componente ale unor compuși chimici utilizați în calitate de pesticide, în special fungicide (combaterea ciupercilor), ierbicide sau rodenticide (combaterea rozătoarelor). Dar în același timp, aceste elemente participă la procesele metabolice în organismele vii, având funcția de microelemente. Comparând concentrațiile metalelor în stratul superior al solului (0-20 cm), se observă o modificare relativă a concentrațiilor ale elementelor, tendința generală fiind cea de descreștere pentru toate cele 4 elemente (Figura 3.10). Pentru Cupru, concentrațiile s-au redus cu până la 53%, pentru Fe chiar cu 99%, pentru Mn și Zn a fost observată o scădere mai mică a concentrației, cu până la 33% și 12%, respectiv. Această tendință poate explica faptul că metalele nu sunt adsorbite de particulele din sol, dar mai curând că aceste metale sunt fie participante la procesele metabolice ale organismelor vii din ecosistem sau sunt transportate prin intermediul diversilor factori geografici (masele de aer, precipitații și scurgerea de suprafață).

În Figura 3.10 se observă aceeași tendință a variației concentrației în ambele straturi de sol din care au fost prelevate și analizate probele, ceea ce susține posibilitatea influenței factorilor externi fizico-geografici care induc această variație de concentrație a metalelor în sol.

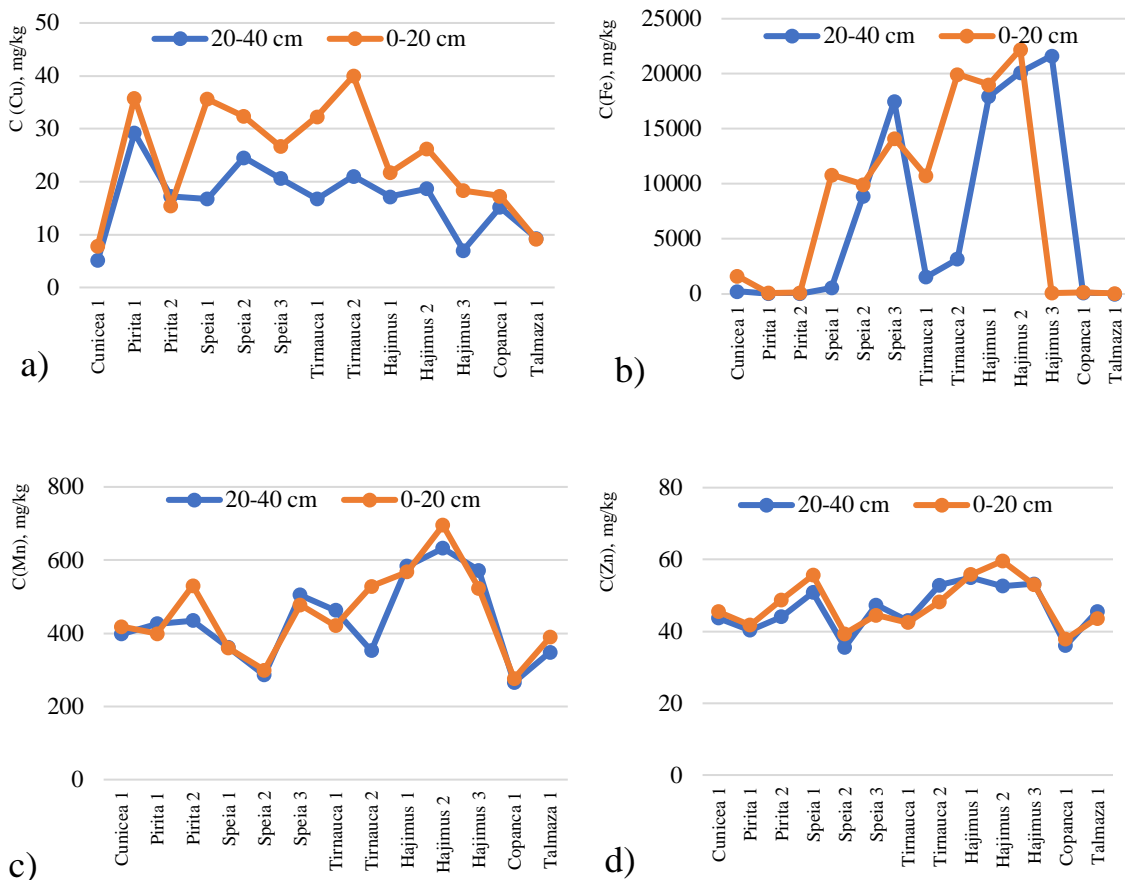
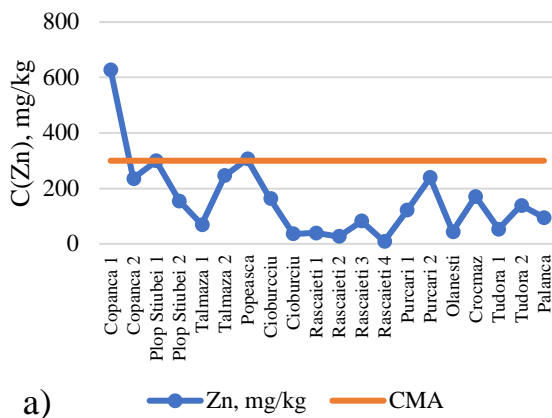


Fig. 3.10. Concentrațiile comparative de a) Cu, b) Fe, c) Mn și d) Zn la diferite adâncimi ale solului (0-20 cm și 20-40 cm)

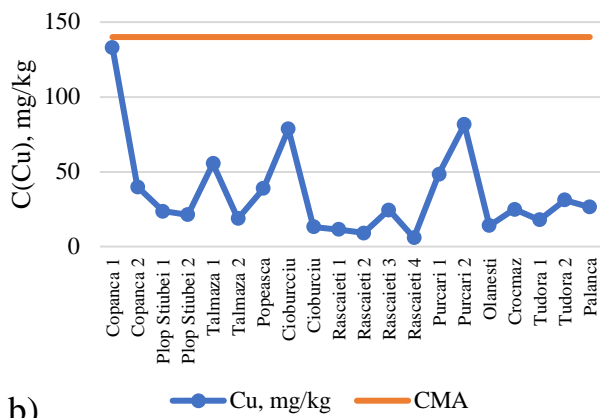
De asemenea, observăm tendința de creștere a concentrației metalelor în direcția nord spre sud, dar care spre ultimele locații se micșorează considerabil, fapt explicat de existența activității pronunțate industriale sau agricole în această regiune, spre deosebire de localitățile Copanca și Talmază, care sunt incluse în arealul geografic protejat Zona Ramsar „Nistrul de Jos” [166].

În zona Ramsar „Nistrul de Jos” a fost studiat mai detaliat nivelul de poluare cu metalele Cu, Zn, Pb, Cd, Ni și Hg. Acest teritoriu are statut oficial de zonă internațională Ramsar, și cuprinde teritorii de zone umede de importanță nu doar națională, dar și internațională [166].

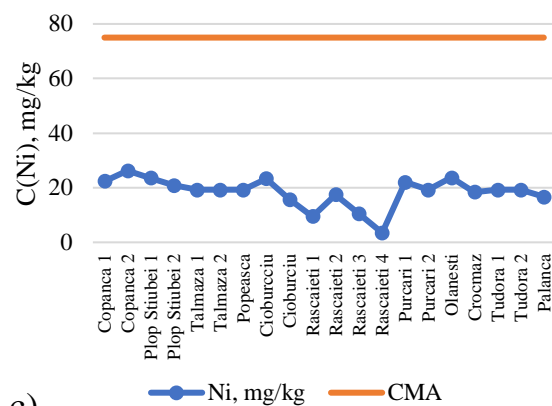
În probele prelevate din această zonă au fost identificate 1 caz de depășire a CMA a zincului și 2 cazuri de depășire a CMA a plumbului (Figura 3.11). Pentru celelalte metale nu au fost identificată depășirea limitei admise de metale pentru soluri agricole [164]. La fel se observă o tendință de micșorare a concentrației metalelor pe direcția cursului fluviului Nistru.



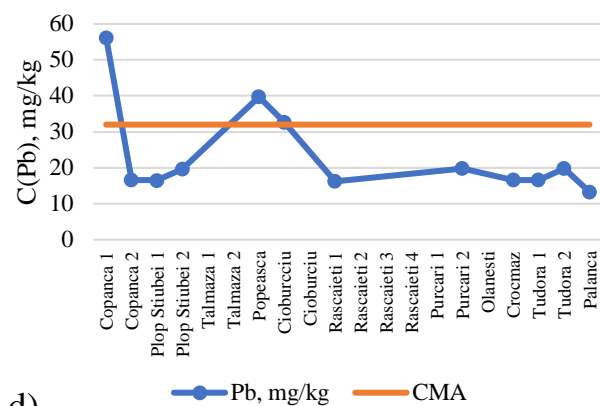
a) Zn, mg/kg CMA



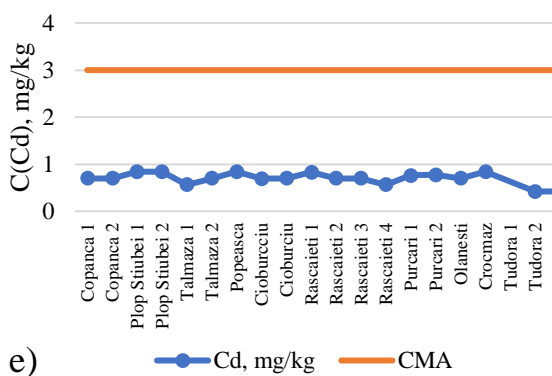
b) Cu, mg/kg CMA



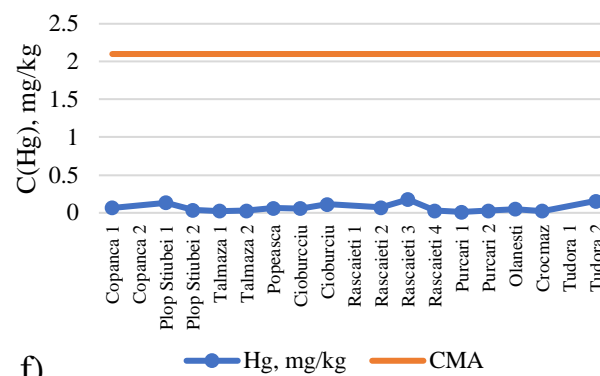
c) Ni, mg/kg CMA



d) Pb, mg/kg CMA



e) Cd, mg/kg CMA



f) Hg, mg/kg CMA

Fig. 3.11. Concentrația metalelor: a) Zinc, b) Cupru, c) Nichel, d) Plumb, e) Cadmiu și f) Mercur în probele prelevate din zona Ramsar „Nistrul de Jos”

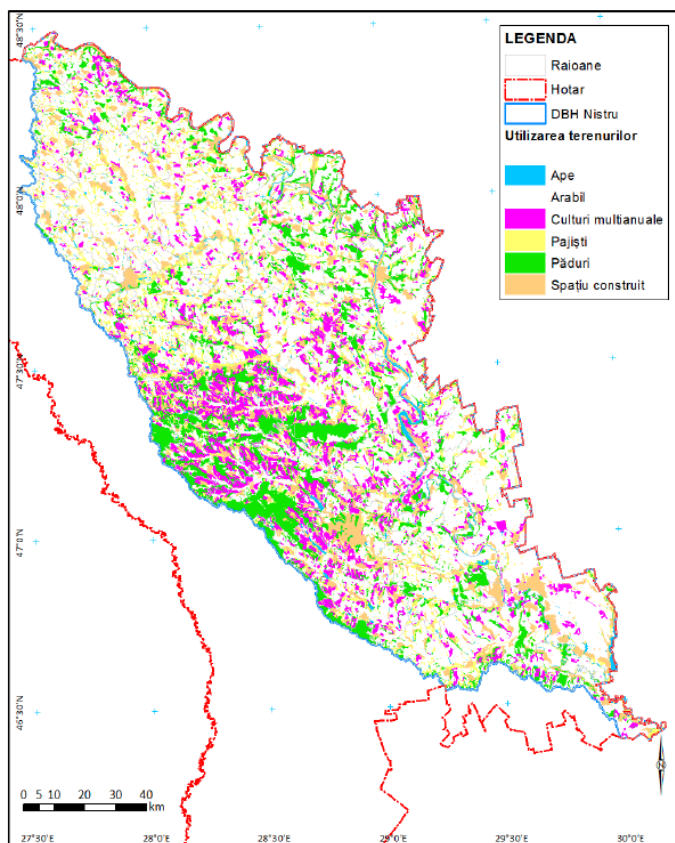


Fig. 3.12. Utilizarea terenurilor în districtul bazinului hidrografic Nistru [137]

În hotarele Moldovei a DBH Nistru, predomină utilizarea terenurilor pentru agricultură, cu 76% din suprafață (Figura 3.12), în timp ce doar 9% este ocupat de păduri. Această distribuție neechilibrată nu este sustenabilă din punct de vedere ecologic și poate fi ilustrată printr-o serie de efecte negative asupra mediului [137].

Degradarea progresivă a acoperirii solului și alterarea peisajelor naturale sunt consecințele directe ale acestei practici agricole intensive. Procesele intense de sedimentare și colmatare în râul Nistru și afluenții săi sunt declanșate de scurgerile de suprafață din terenurile agricole. Aceste scurgeri de suprafață nu numai că agravează

eroziunea solului, ci contribuie și în mod semnificativ la încărcarea totală de poluare transportată de debitul râului [167].

Datele disponibile arată că ecosistemul Nistrului din Republica Moldova a fost suprautilizat și suprasolicitat din cauza activităților agricole intensive. Acest lucru subliniază nevoia urgentă de a aborda practicile agricole și politica de gestionare a terenurilor în această regiune, pentru a asigura o utilizare mai echilibrată și sustenabilă a resurselor naturale.

Reechilibrarea utilizării terenurilor prin promovarea practicilor agricole durabile și conservarea pădurilor este esențială pentru a proteja integritatea ecologică a regiunii și pentru a preveni degradarea ulterioară a ecosistemului Nistrului. Aceste acțiuni ar putea contribui la restabilirea echilibrului în ceea ce privește folosirea terenurilor și ar asigura o mai bună protecție a mediului și a resurselor naturale pentru generațiile viitoare [167].

3.2. Studiul efectului temporal asupra nivelului de poluare cu POPs

În baza datelor istorice, au fost analizate cinci raioane pentru investigarea mai detaliată: Dubăsari, Criuleni, Anenii Noi, Căușeni, Ștefan Vodă. Criteriile de selecție a amplasamentelor au fost un nivel ridicat de poluare și un risc ridicat pentru mediu și sănătatea publică evaluat în proiectul de inventar anterior. Au fost selectate cincisprezece situri pentru investigațiile detaliate care sunt prezentate în Anexa 4, Tabelul A4.3. Studiul de birou a arătat că fiecare sit este situat aproape de valea râului Nistru sau afluenților lui. Patru situri din raionul Dubăsari sunt situate pe malul stâng al văii Nistrului.

Cinci grupuri de compuși POPs și anume Σ DDT, Σ HCH, clordan, heptaclor și toxafen au fost identificate în probele de sol investigate. Nivelul de contaminare este confirmat în general de studiul de inventar anterior (2009 - 2010) [87]. Intervalele de contaminare sunt 1,80 – 759,84 mg/kg în ancheta istorică (2009 – 2010) și 0,04 – 545,13 mg/kg în studiul prezent. Alte substanțe POPs precum Aldrină, Dieldrină, Endrină, Mirex nu au fost detectate în probele de sol studiate. Nivelul mic de concentrație a fost identificat în probele de sol prelevate din teritoriul înconjurător pentru evaluarea poluării. CMA național pentru solul agricol este de 0,10 mg/kg pentru compușii din categoria POPs. Nivelul de contaminare pentru alte teritorii (industriale, de plecare etc.) nu este stabilit în Republica Moldova.

În probele de sol au fost analizați șase izomeri DDT, trei izomeri HCH și toxafen (ca un amestec de aproximativ 200 de compuși organici). Grupul DDT-uri reprezintă principalii poluanți pentru siturile contaminate din Republica Moldova (studiu trecut și actual). Izomerii HCH sunt, de asemenea, răspândiți, dar în concentrații mai mici. Ponderea siturilor contaminate cu clordan și heptaclor este, de asemenea, semnificativă. Un număr mai mic de situri sunt poluate cu toxafen (aproximativ 10%), dar această poluare se caracterizează de obicei printr-un nivel ridicat de concentrații. Mai multe situri au o concentrație mare de clordan în probele de sol [168].

Starea de degradare a DDT (Fig. 3.13) a fost evaluată folosind raportul (DDE + DDD)/DDT, care a variat de la 0,052 la 0,472 în 2010 și de la 0,045 la 8,78 în 2020. Aceste rapoarte arată surse vechi de poluare cu DDT, indicând faptul că reziduurile de DDT au fost transformate semnificativ în produsele lor de degradare din aceste zone.

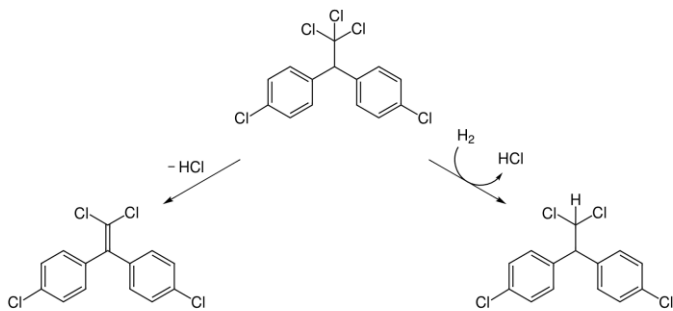


Fig. 3.13. Degradarea DDT în DDE (stânga) și DDD (dreapta) [158]

Distribuția izomerilor HCH a variat între probele de sol. Acest lucru poate fi asociat cu izomerizarea HCH în timpul procesului de transformare a solului, precum și cu diferențe în proprietățile fizico-chimice și ratele de degradare. Valoarea raportului izomeri $\beta/(\alpha + \gamma)$ a fost utilizată pentru identificarea surselor de poluare vechi. În studiul de față, în 53% din rezultatele din 2010 și pentru 69% din solurile analizate în 2020 raportul izomerilor $\beta/(\alpha + \gamma)$ a fost > 1 . Astfel, se poate concluziona că în aceste regiuni sursa de poluare este utilizarea în trecut a HCH tehnic (ponderea probelor în care raportul izomeri $\beta/(\alpha + \gamma)$ a fost > 1 este mai mare de 50%).

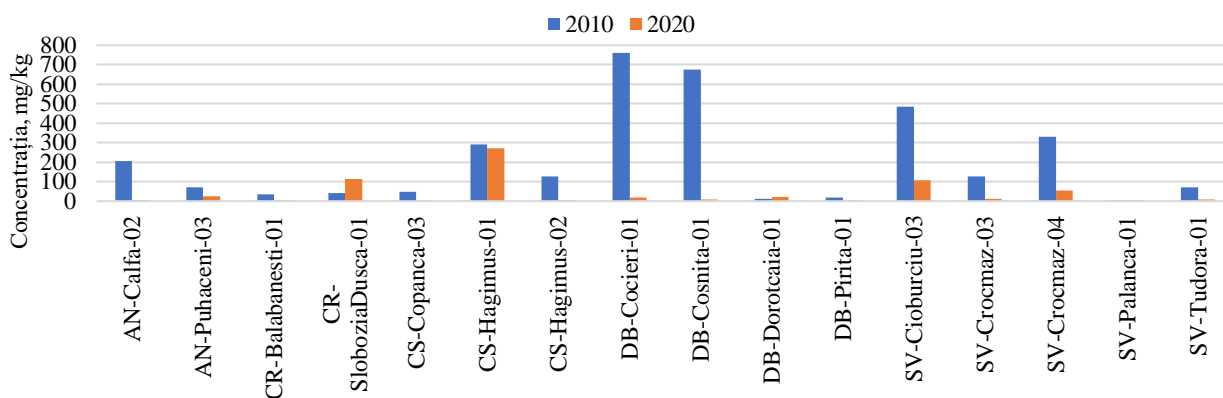


Fig. 3.14. Variația concentrației POPs (2010 vs 2020) [168]

Valoarea raportului α -HCH/ γ -HCH a variat de la 0,12 la 7,8 (2010) și de la 0,0 la 8,3 (2020), indicând că există o ușoară creștere a transformării HCH în condiții naturale și că atât lindanul, cât și HCH tehnic au fost surse de contaminare cu HCH. În concluzie, studiul a arătat că nivelul de contaminare nu s-a modificat semnificativ în timp (Figura 3.14), ulterior fiind necesară remedierea siturilor studiate.

Concluziile generale în urma studiului nivelului de contaminare sunt:

- Spectrul și nivelul de contaminare sunt foarte apropiate la locurile care nu au fost modificate esențial de activitatea antropică după ultimul inventar. Diferența prezentată poate fi explicată prin

metodologia diferită de eșantionare din studiul trecut și actual. Valorile mai mari observate într-un studiu anterior în cazul prelevării unei probe de sol pentru toate siturile și operatorii au prelevat probe predominant din punctele poluate intens. Eșantionarea efectivă a inclus 25 – 30 de probe de sol de volum mic (incrementale) cu o distribuție uniformă de către unitatea de eșantionare selectată.

- Câteva probe complexe de sol, prelevate în studiul curent, au arătat mai în detaliu locația punctului poluat intens și eterogenitatea contaminării la fiecare sit.

- Reducerea nivelului de contaminare prin distrugerea naturală este foarte mică și sunt necesare proceduri speciale pentru accelerarea reducerii contaminării. Zonele înconjurătoare din apropierea siturilor contaminate sunt supuse unui risc ridicat de poluare dacă nu sunt întreprinse măsurile specifice de management.

3.3. Poluarea apelor naturale în DBH Nistru

Resursele acvatice ale bazinului Nistru în Republica Moldova sunt estimate la 10,700 miliarde m³, din care sub 30% se formează pe teritoriul țării. Fluviul Nistru furnizează 63% din sursele de apă potabilă, fiind esențial pentru consum, agricultură și industrie [6].

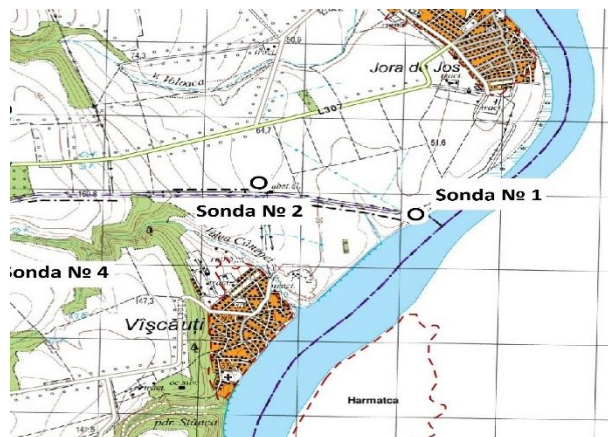
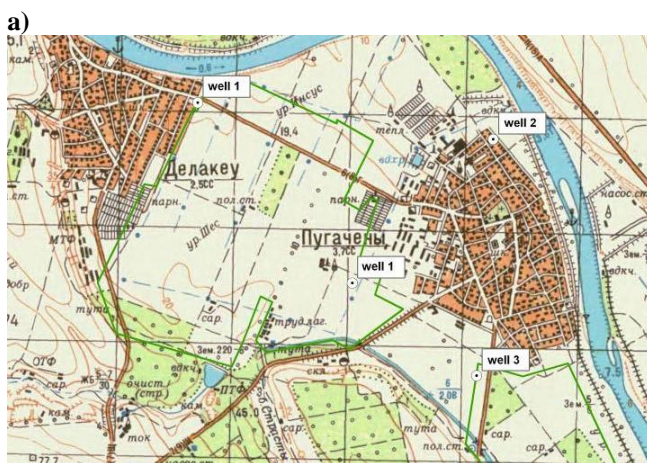
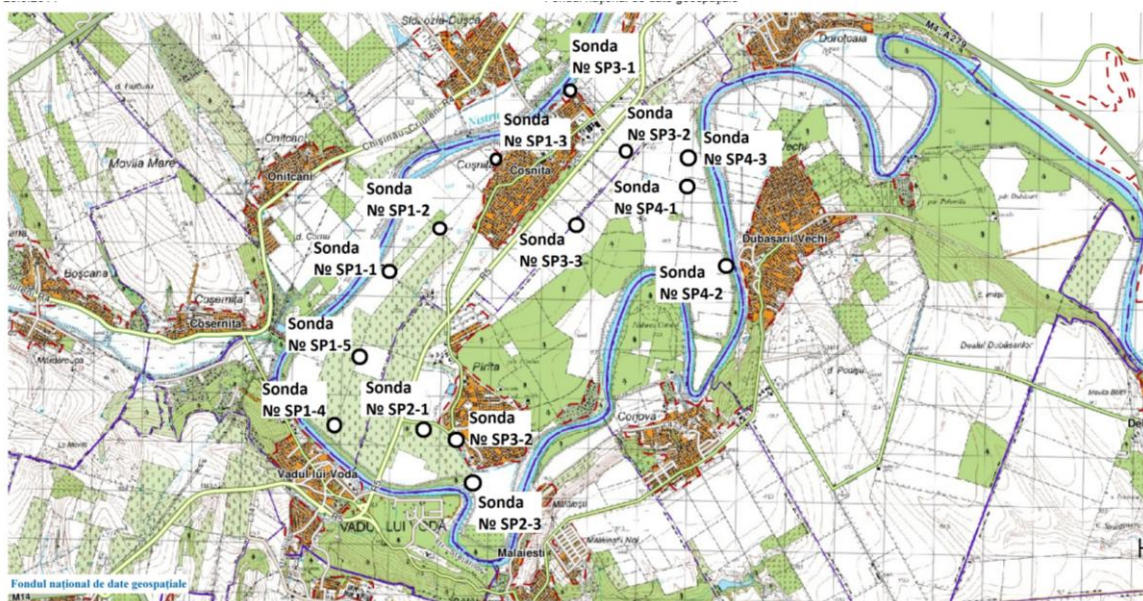
Calitatea apei este o problemă majoră, Nistrul încadrându-se în clasele II-III, iar afluenții săi principali (Răut, Bâc, Botna) având o poluare severă (clasa V). Aceasta impune tratarea apei pentru majoritatea utilizărilor [137]. Studiul poluării apelor din bazinul Nistru este esențial pentru gestionarea durabilă a resurselor hidrice, protecția ecosistemelor și siguranța alimentării cu apă potabilă.

3.3.1. POPs-urile în apele naturale

Din cei 16 compuși POC analizați în cadrul studiului, concentrația nici a unuia nu a depășit LOD pentru instrumentul utilizat (0,005 μg/L). Unul dintre sectoarele analizate mai detaliat a fost zona satelor Coșnița, Jora de Jos și Puhăceni, raionul Orhei, în special nivelul POC în apele subterane, pentru a evalua dacă există transferul și migrarea compușilor din categoria POPs între componentele de mediu sol-apă, fiind prelevate probe de apă din 17 sonde (Figura 3.15). Pe lângă compușii organici persistenți, a fost analizată și compoziția chimică generală a apei, pentru o imagine mai detaliată. Parametrii evaluați au inclus: pH-ul, ionii de calciu și magneziu, sodiul, durezza totală, ionii de cloruri, sulfați, hidrocarbonați și nitrați, precum și mineralizarea totală și conductivitatea.

Rezultatele evaluării calității apei subterane, în raport cu standardele pentru apa potabilă, sunt prezentate în Tabelul 3.5. Valorile care depășesc concentrațiile admisibile sunt evidențiate prin îngroșare. Compararea compoziției chimice a apelor subterane cu normele sanitare naționale a indicat, în general, o calitate relativ bună a acestora în toate probele analizate. Depășirea de două ori a

concentrației CMA pentru cloruri a fost detectată în sonda SP1-3. În toate probele de apă analizate din Coșnița și Puhăceni au fost detectate depășiri ale valorilor de duritate față de normativul național pentru apă potabilă. Acest lucru ar putea fi explicat prin conținutul ridicat de carbonați în rocile din zona de aerare și roci care conțin apă, ceea ce este un factor natural care afectează calitatea apei subterane.



b) Fig. 3.15. Locația de prelevare a probelor de apă din: a) s. Coșnița, r. Dubăsari b) s. Puhăceni, r. Anenii Noi și c) s. Jora de Jos, r. Orhei

Tabelul 3.5. Valorile determinate pentru parametrii chimici analizați în probele de apă

Cod	pH	Hidrocarbوناți (HCO ₃)	Sulfati (SO ₄ ²⁻)	Cloruri (Cl ⁻)	Calciu (Ca ²⁺)	Magneziu (Mg ²⁺)	Sodiu (Na ⁺)	Nitrați (NO ₃ ⁻)	Mineralizarea	Stronțiu (Sr)	TDS	Duritatea	Conductivitatea
	Unit. pH	mg/L										mg-eqv/L	μS/cm ³
CMA [6]	6,5-9,5	-	250,0	350	-	-	200,0	50,0	1500	-	-	7-10	2500
SP1-1	7,92	564,3	256,1**	47,1	105	95,7	74,8	58,2	949,7	2,39	731	13,1	1222
SP1-2	7,29	536,8	233,4	87,1	207	100,2	42,0	281,7	1321,3	1,74	930	18,6	1548
SP1-3	7,47	549	227,4	704,	143	64,8	61,3	11,5	949,2	2,29	715	12,5	1200
SP1-4	7,67	655,8	212,6	82,4	125	87,1	96,7	31,8	1009,0	2,12	793	13,4	1327
SP1-5	7,58	692,4	190,2	85,2	125	82,4	104,2	38,9	1007,0	2,12	813	13,0	1361
SP2-1	7,59	466,7	229,1	68,1	167	38,8	40,7	0,5	817,5	2,24	640	11,5	1073
SP2-2	7,39	485	195,8	106,7	211	52,0	51,3	204,4	1044,0	2,77	834	14,8	1395
SP2-3	7,61	503,2	124,5	51,9	119	52,1	31,1	38,7	634,0	1,83	596	10,2	1003
SP3-1	7,35	341,6	120,2	41	81	37,0	56,3	20,6	547,0	1,40	456	7,1	768
SP3-2	7,62	430	173,7	57,9	95	37,0	88,6	2,6	709,5	1,97	567	7,8	950
SP3-3	7,80	474,8	168	41,2	118	13,4	110,6	37,1	716,15	1,51	597	6,99	1005
SP4-1	7,53	454,5	178,5	60,5	163	37,0	44	73,6	824,0	2,03	652	11,2	1095
SP4-2	7,6	552	233,4	50,5	185	66,0	417	90,9	810,5	2,90	739	14,7	1244
SP4-3	7,57	549	213,4	70,0	197	84,3	37,3	255,2	1084,3	3,36	884	16,8	1476
Well 2	7,7	625,3	344,7*	73,3	63,7	86,4	217,6	13,5	1088	2,07	958	10,3	1613
Well 3	7,26	491,7	230,8	146,4	245,9	50,1	82,8	213,0	1195	1,35	930	16,4	1727
Well 1	7,89	558,2	286,1	43,1	132	24,2	194,7	36,7	914,9	-	-	8,6	1215

În plus, în sondele SP1-1, SP1-2, SP2-2, SP4-1, SP4-2, SP4-3 din Coșnița și în proba Well 3 din Puhăceni a fost detectată o concentrație mare de nitrați. Acesta a variat de la 58,2 la 281,7 mg/L. Motivul principal a concentrației mari de nitrați în apele subterane poate fi explicat prin aplicarea pe termen lung a îngrășămintelor minerale pe câmpurile agricole și permeabilitatea relativ bună a rocilor din zona de aerare. În apele subterane din cele 3 zone nu au fost depistate concentrații ale poluanți organici persistenti (pesticide DDT și HCH) și produse petroliere care să depășească CMA.

3.3.2. Metalele grele în apele naturale

Prezența metalelor grele în apă este dependentă de alți parametri fizico-chimici ai apei cum sunt valoarea indicelui de hidrogen (pH) și conținutul de săruri dizolvate.

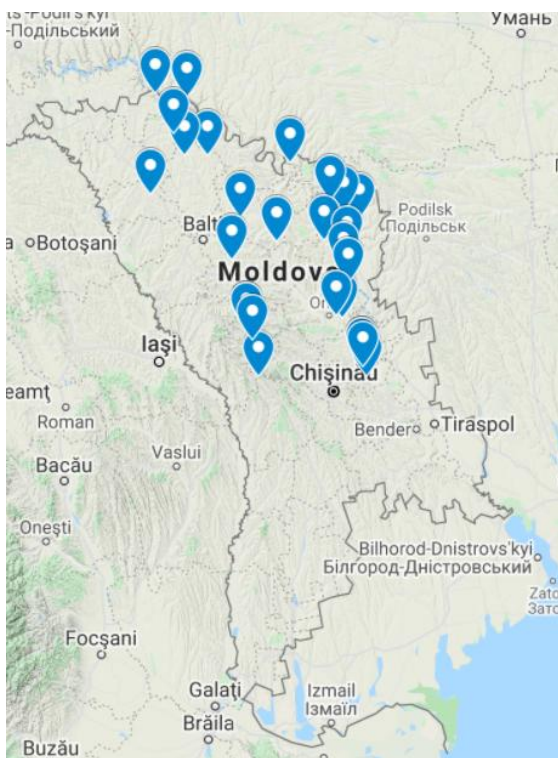


Fig. 3.16. Locațiile de prelevare a probelor de apă pentru determinarea metalelor

rezultă în mare parte de la procesele de oxidare a substanțelor organice, ceea ce este însoțit și de descreșterea concentrației de oxigen dizolvat în apă. În conformitatea cu rezultatele obținute, valorile pH-ului în locațiile examinate au variat între 7,2 și 8,93, iar valorile de oxigen dizolvat între 0,83 și 6,88 mg/L.

Pentru probele de apă analizate (Figura 3.16), a fost determinată valoarea pH-ului și a conductibilității electrice care este direct corelată cu concentrația ionilor din apă.

Astfel valorile conductivității apei s-au situat în intervalul 0,55-86,1 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Valorile mari ale conductivității sunt condiționate de dizolvarea unei cantități mari de săruri minerale, care sunt prezente în orizonturile geologice din aceste zone. Aceasta este de asemenea condiționată și de un transfer mic al apei. Valorile minimale au fost identificate în locațiile Naslavcea și Izvoare.

Valoarea pH-ului caracterizează procesele chimice și biochimice care au loc în apă. Descreșterea valorii pH-ului este asociată cu creșterea concentrației de dioxid de carbon dizolvat în apă, care

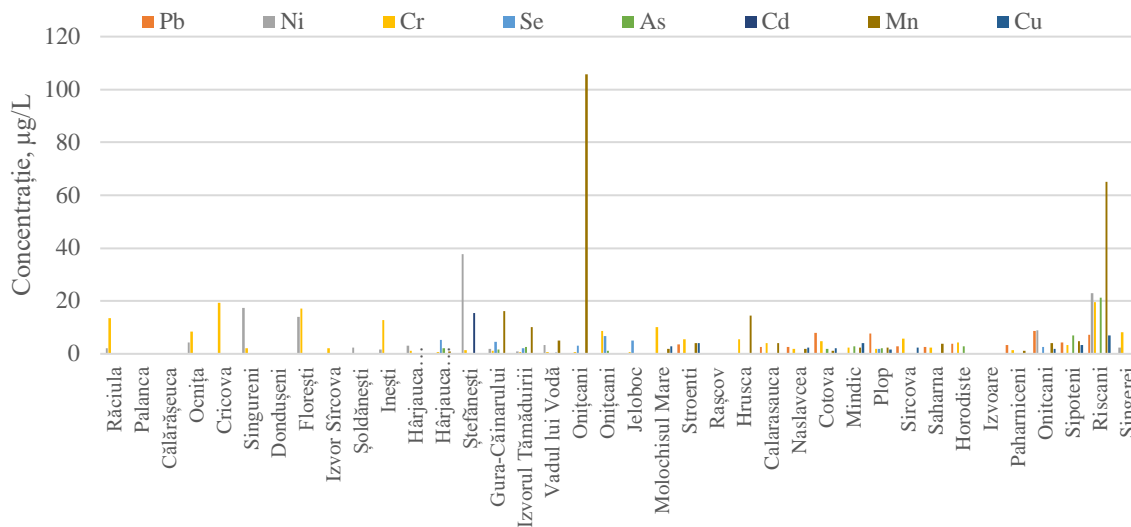


Fig. 3.17. Concentrația metalelor analizate în probele de apă, µg/L

Tabelul 3.6. Concentrațiile de metale și alți parametri chimici în probele de apă analizate

Metal/ parametru	Unitatea de măsură	nr de probe analizate	CMA	C _m	Min	Max	Mediana	S	CV	Nr. de probe în care a fost detectat
pH	Unit,pH	38	6,5 - 9,5	7,82	7,2	8,93	7,72	0,43	6	38
Conductivitatea	µS/cm ²	38	2500	4,14	0,55	86,1	0,99	15,8	381	38
O ₂	mg/L	18	4,0	3,2	0,83	6,88	2,96	1,84	57	18
Cu	mg/L	38	2	3,7	1,6	9,4	2,95	2,28	62	11
Zn		38	3	ND	ND	ND	ND	NA	NA	0
Fe		38	0,2	0,85	0,14	4,65	0,23	1,68	197	7
Sr		38	-	3,3	1,4	6,8	1,4	1,4	43	20
Mn	µg/L	38	50	13,1	1,0	105,8	4,02	25,9	199	19
Pb		38	10	5,1	2,5	9,55	3,86	2,66	52	12
Cd		38	5	4,06	0,2	15,48	0,28	7,6	188	6
Ni		38	20	9,35	1,0	37,7	3,02	12,66	135	14
Hg		38	1	ND	ND	ND	ND	NA	NA	0
Cr		38	-	4,03	0,62	19,6	3,33	4,32	107	31
Se		38	10	3,9	1,98	6,6	3,8	1,7	44	8
As		38		5,01	1,26	21,36	2,5	6,03	120	10

Prezența metalelor în cantități cuantificabile poate fi redată prin următorul șir: Hg (0) < Zn (0) < Cd (6) < Fe (7) < Se (8) < As (10) < Cu (11) < Pb (12) < Ni (14) < Mn (19) < Sr (20) < Cr (31) din 36 de probe analizate. A fost identificată doar o depășire pentru Cd în o probă.

3.4. Concluzii la capitolul 3

1. A fost studiată prezența și conținutul compușilor de tipul POPs și a metalelor grele în probele de sol și ape naturale din DBH Nistru.
2. Din cele 26 de raioane studiate din DBH Nistru, în toate au fost observate depășiri de câteva ordine a CMA pentru sol (0,1 mg/kg), atât pentru Σ DDTs cât și pentru Σ HCHs, indicând poluarea severă a solurilor.
3. Izomerii p,p' ai DDT, DDD și DDE au fost identificați în eșantioanele analizate în concentrație mai mare decât compușii asociați o,p'. Reziduurile p,p'-DDT au fost detectate la niveluri $\leq 742,3$ mg/kg (greutate uscată) în 91% din totalul probelor de sol. Izomerul p, p'-DDE a fost detectat în 99%, cu niveluri $\leq 494,1$ mg/kg și p, p'-DDD în 84% de probe cu niveluri $\leq 229,3$ mg/kg.
4. Concentrațiile medii de compuși individuali în probele de sol au fost după cum urmează:
 $o,p'-DDE < o,p'-DDD < p,p'-DDD < p,p'-DDE < p,p'-DDT < o,p'-DDT < \alpha\text{-HCH} < \beta\text{-HCH} < \gamma\text{-HCH}$. O astfel de succesiune ar putea fi explicată prin transformarea DDT în produsele sale de degradare, DDE și DDD.
5. Comparând concentrațiile medii ale metalelor analizate putem identifica următorul șir: $Fe > Mn > Zn > Cu > Pb > Ni > Cd > Hg$, deci concentrația de Fe este cea mai mare și cea de Hg cea mai mică.
6. Studiul pe verticală a prezenței și concentrației metalelor Cu, Fe, Mn și Zn, indică o modificare relativă a concentrațiilor elementelor, tendința generală fiind cea de descreștere. Pentru Cu, concentrațiile s-au redus cu până la 53%, pentru Fe chiar cu 99%, pentru Mn și Zn a fost observată o scădere mai mică a concentrației, cu până la 33% și 12%, respectiv. Această tendință poate explica faptul că metalele nu sunt adsorbite de particulele din sol, dar mai curând că aceste metale sunt fie participante la procesele metabolice ale organismelor vii din ecosistem sau sunt transportate prin intermediul diversilor factori geografici (masele de aer, precipitații și scurgerea de suprafață).
7. Compușii din categoria POPs nu au fost identificați în probele de apă subterane, ceea ce se explică și prin proprietățile lor fizico-chimice și a solubilității mici în apă.
8. Din metalele analizate în probele de apă naturală, a fost identificată doar o depășire a CMA pentru apele de suprafață pentru cadmiu.

4. UTILIZAREA SORBENȚILOR PENTRU REMEDIEREA SOLURILOR ȘI APELOR NATURALE

Mecanismele de adsorbție pot fi clasificate în mai multe categorii, precum adsorbția fizică, chimică și electrostatică. Adsorbția fizică este inițiată de forțe moleculare slabe, cum ar fi cele Van der Waals, în timp ce adsorbția chimică (sau chemosorbția) implică formarea unei legături chimice între compus și suprafața materialului ca rezultat al unei reacții chimice. Pe de altă parte, adsorbția electrostatică se referă la adsorbția ionilor bazată pe interacțiuni de forțe Coulombiene, un proces adesea asociat cu schimbul de ioni [169-172].

Cărbunele activat granulat (CAG) este cel mai des utilizat sorbent, dar există și alți sorbenți, atât naturali cât și sintetici, inclusiv alumina activată, buretele Forager, lignina, argila și rășinile sintetice. Diferiți factori influențează rata inițială de adsorbție și cantitatea adsorbită, cum ar fi forța ionică, pH-ul, masa molară a polimerilor, tipul și valența ionilor, sarcina suprafeței și sarcina segmentelor [170].

4.1. Utilizarea sorbenților pentru remedierea solurilor

Cărbunele activat intervine în procesul de purificare prin adsorbția contaminanților organici persistenți (POPs), metalelor grele și a altor substanțe poluante din sol, limitând mobilitatea și biodisponibilitatea acestora. Această capacitate de adsorbție nu numai că reduce riscurile ecologice asociate cu aceste substanțe dar îmbunătățește și calitatea solului, contribuind la protejarea ecosistemelor [173]. Studiile realizate în acest domeniu au demonstrat eficiența cărbunelui activat în remedierea solurilor contaminate cu unii compuși chimici utilizați în calitate de pesticide precum și în remedierea solurilor poluate cu metale grele, arătând o reducere semnificativă a concentrației de poluanți și scădere a mobilității metalelor [174, 175].

În cazul nostru pentru recultivarea solurilor contaminate intens a fost testată metoda de recultivare bio-chimică, fără îndepărtarea solului din zonele contaminate – metodă *in-situ*. Această tehnologie prezintă o modificare a tehnologiei Daramend [149], care este utilizată pe scară largă pentru recultivarea solurilor poluate în toată lumea. În cadrul prezentei cercetări, a fost modificată tehnologia Daramend, astfel ca fiind utilizate materiale mai puțin costisitoare, și chiar unele reciclate din alte domenii, cum ar fi pilitura sau pulberea de fier și compostul organic. Metoda modificată ar reduce semnificativ timpul de procesare în comparație cu compostarea tradițională. În procesul de remediere a fost utilizat fier reciclat și subproduse agricole, ceea ce oferă multe avantaje față de alte metode. A fost testată și combinarea adaosului de fier și a celui de cărbune activat.

Dinamica variației concentrației substanțelor POPs în procesul remedierii solului

În cadrul experimentului au fost utilizate câteva variante modelate în laborator și condiții experimentale: alternare condiții oxice-anoxice, adaos de amestec cu conținute de fier, adăugarea cărbunelui activat, precum și combinarea ambelor adaosuri (Figura 4.1).

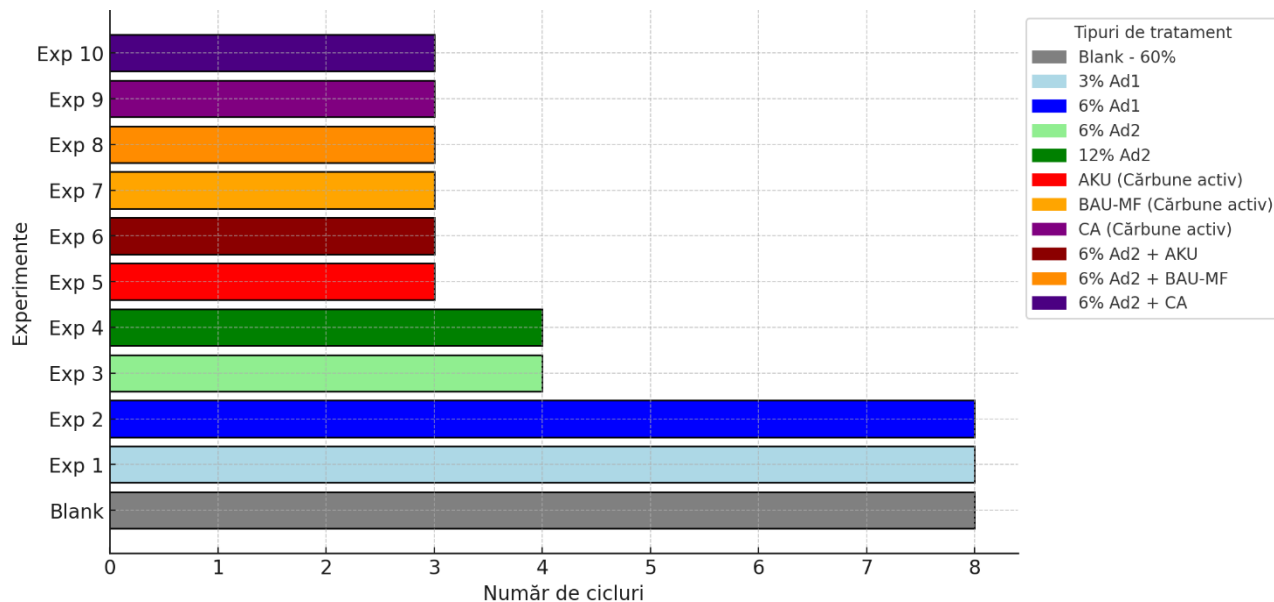


Fig. 4.1. Schema experimentală utilizată în studiu

Analiza solului prelevat din situl Slobozia-Dușca, r. Criuleni, a demonstrat prezența a 10 substanțe POPs în solul poluat, în concentrații corespunzătoare nivelului ridicat de contaminare, iar grupurile principale de poluanți sunt izomerii grupului HCH (α -, β -, γ -, δ -) și grupului DDT (o, p'-DDE, p, p'-DDE, o, p'-DDD, p,p'-DDD, o,p'-DDT, p,p'-DDT). Datele obținute după realizarea experimentului sunt prezentate în Figurile 4.2, 4.3 și în Tabelul 4.1.

Rezultatele obținute au demonstrat micșorarea concentrației compușilor POPs în fiecare variantă experimentală. Astfel în proba fără adaos (proba martor - blank), concentrația POPs s-a diminuat pentru toate ciclurile experimentale. Aceasta micșorarea constituie 40 % față de concentrația inițială (aproximativ 5% pentru fiecare ciclu experimental, în total 8 cicluri). Micșorarea concentrației POPs pentru primele patru cicluri constituie aproximativ 13%. Dinamica micșorării concentrației POPs este similară și pentru schemele experimentului 1 și 2 pentru primele patru cicluri (12 și 24 % respectiv).

După adăugarea adaosului 2, concentrația de POPs se micșorează evident și constituie 83% – 87%, respectiv pentru varianta 1 și 2. Micșorarea concentrației substanțelor POPs pentru varianta 3 și 4 constituie 69% și 73%, respectiv.

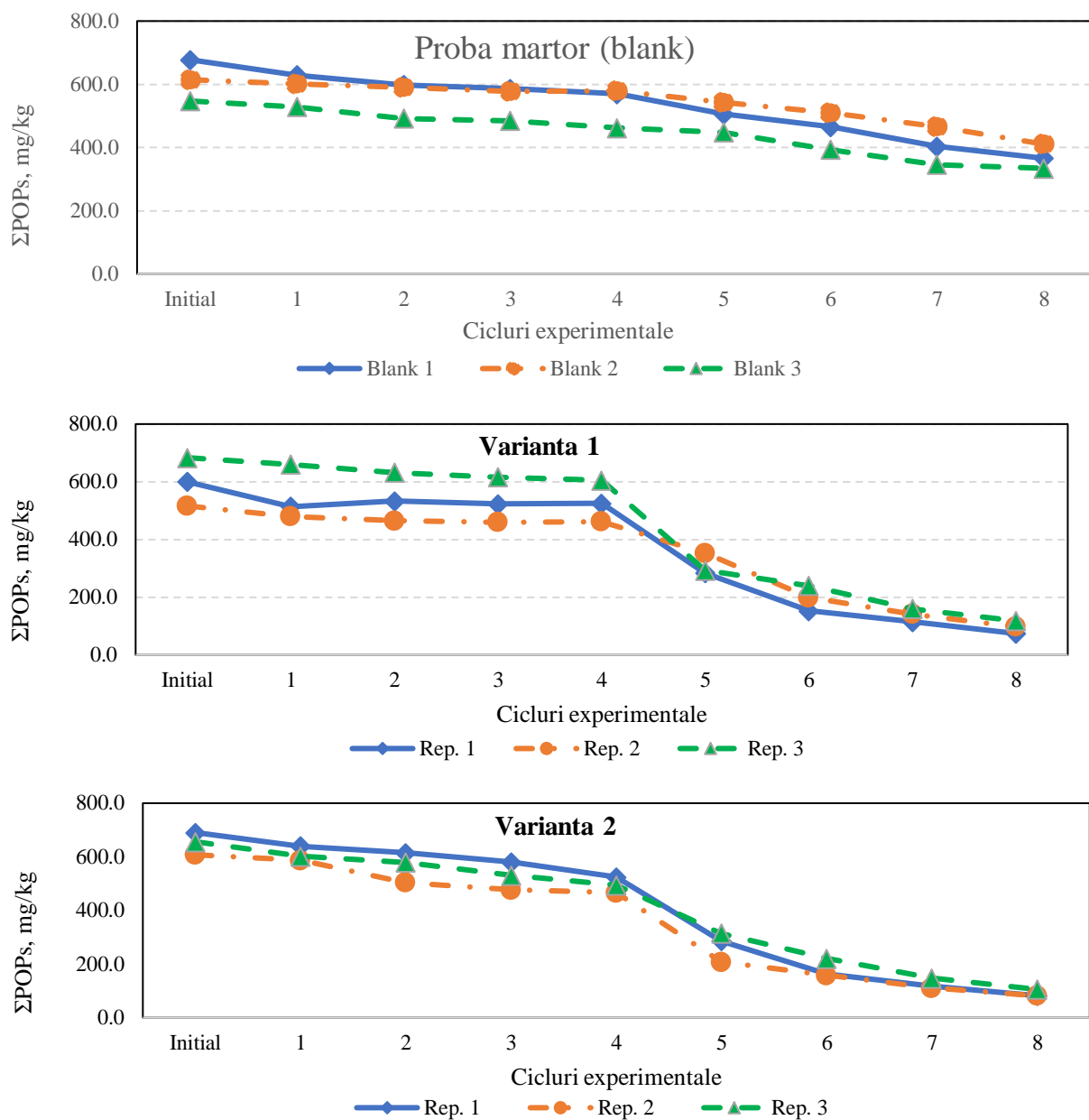


Fig. 4.2. Variația concentrațiilor substanțelor POPs în experimentul pe bio-remediere a solurilor poluate (proba martor, varianta 1 și varianta 2)

Aceasta dinamica arată foarte bine impactul schimbării potențialului redox în prezența pulberii de fier care accelerează procesele de degradare a compușilor POPs în solurile poluate. Concentrația substanțelor poluante analizate, după patru cicluri s-a micșorat de la 600 – 700 mg/kg până la 100 – 150 mg/kg. Acest proces este însoțit de o creștere a activității microorganismelor din sol care sunt agentul principal al depoluării solului de compuși POPs. Studiul a evidențiat o variație semnificativă în dinamica concentrațiilor de poluanți organici persistenți (POPs) în solurile tratate.

Tabelul 4.1. Concentrația totală a substanțelor din grupul POPs pe cicluri experimentale, mg/kg

Experiment	Concentrația inițială	Concentrația totală a substanțelor POPs pe cicluri experimentale							
		1	2	3	4	5	6	7	8
Blank	613,04	585,85	559,71	549,52	537,02	498,62	455,69	405,12	370,22
Varianta 1	599,87	551,45	543,47	533,38	530,86	309,91	197,48	138,71	96,68
varianta 2	651,35	609,39	565,87	529,03	495,08	268,91	180,41	125,40	89,57
varianta 3	498,44	498,44	414,25	314,64	231,21	-	-	-	-
varianta 4	574,46	574,46	430,12	275,58	211,58	-	-	-	-
varianta 5	536,45	659,80	556,44	446,88	-	-	-	-	-
varianta 6	536,45	489,36	471,28	396,12	-	-	-	-	-
varianta 7	536,45	527,12	516,90	416,60	-	-	-	-	-
varianta 8	536,45	305,00	385,80	301,08	-	-	-	-	-
varianta 9	536,45	404,28	343,68	324,10	-	-	-	-	-
varianta 10	536,45	396,92	346,40	318,66	-	-	-	-	-

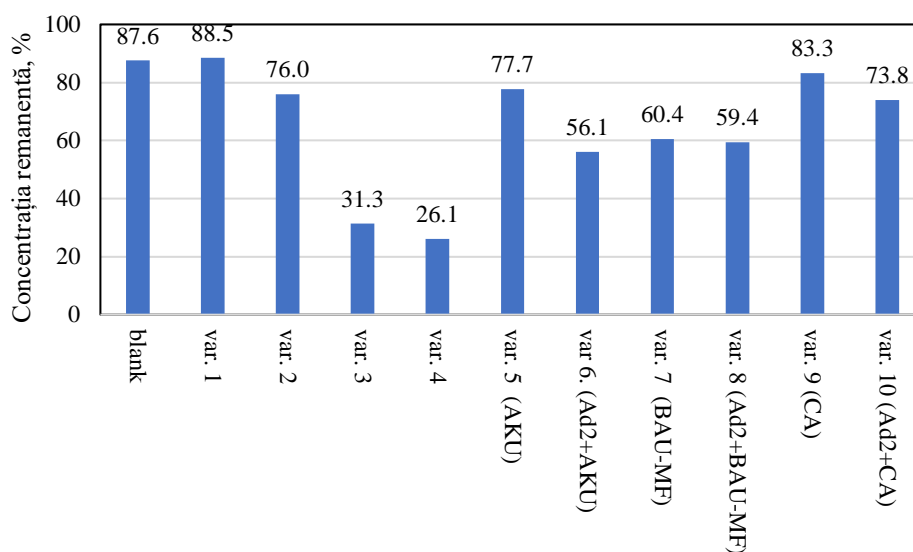


Fig. 4.3. Ponderea concentrației remanente în modelele analizate

Utilizând diferite compoziții de adaos și adăugarea cărbunelui activat, s-a observat o reducere notabilă a concentrației POPs-urilor. În particular, varianta 6 și 8, a demonstrat cea mai mare eficacitate în reducerea concentrației de POPs-uri, ajungând la o diminuare de până la 44% după trei cicluri de tratament. În cazul tratamentului combinat de cărbune activat și adaos Ad2, reducerea concentrației poluanților de tip POPs este de 26% - 44%, cărbunii activați AKU și BAU-MF

demonstrând rezultate similare (Figura 4.3). Această constatare subliniază potențialul cărbunelui activat ca agent de remediere eficient pentru solurile contaminate cu POPs-uri.

În cazul introducerii doar a cărbunelui activat în sol, se observă o reducere a concentrației de poluant de 16%-40% după 3 cicluri de tratament, cea mai bună rată de înlăturare a poluanților demonstrând-o cărbunele activat BAU-MF.

4.2. Influența metodei utilizate asupra compoziției microbiologice a solului

Numărul și biomasa organismelor din ecosistemul solului sunt influențate de concentrația substanțelor toxice și de condițiile generale ale profilului pedologic, incluzând prezența resturilor materialelor de construcție, structura solului, umiditatea, conținutul de humus și concentrația substanțelor nutritive. În zonele cu nivel de poluare înalt, se observă o scădere a numărului de organisme și a biomasei în comparație cu zonele cu niveluri mai scăzute de poluare. Aceste condiții generale ale solului sunt esențiale pentru a selecta metodele adecvate de remediere a solurilor și pentru a planifica procesul de remediere. Au fost determinate grupele funcționale de microorganisme, care sunt implicate în procesele de transformare a azotului. Pentru caracterizarea microbiologică a fost utilizată metoda de calcul al numărului total de microorganisme. Diversitatea organismelor solului analizat este prezentată în Figura 4.4 și tabelul 4.2.

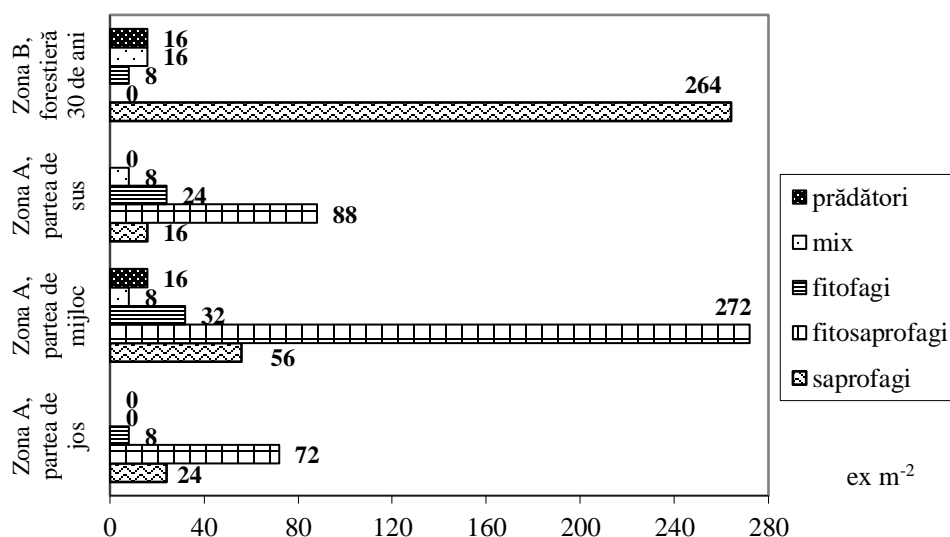


Fig. 4.4. Compoziția nevertebratelor în funcție de modul de nutriție în solul analizat

Tabelul 4.2. Diversitatea nevertebratelor (ex m⁻²) la nivel de familie în materialul de sol de pe teritoriul depozitului Slobozia-Dușca

Nr	Familiiile și specii de nevertebrate	Zona A1	Zona A2	Zona A3	Zona B
1	<i>Lumbricidae (Apporrectodea caliginosa)</i>	24,0	0	0	0
	<i>Lumbricidae (Octilasion lacteum)</i>	0	40,0	0	0
	<i>Lumbricidae (alte specii)</i>	0	0	16,0	216,0
2	<i>Enidae (Chondrula tridens)</i>	48,0	224,0	80,0	0
3	<i>Helicidae (Cepaea vindobonesis)</i>	24,0	40,0	0	0
4	<i>Discidae (Discus ruderatus)</i>	0	8,0	0	0
5	<i>Hygromiidae (Euomphalia strigella)</i>	0	0	8,0	0
6	<i>Oniscidae</i>	0	8,0	0	0
7	<i>Pentatomidae (Aelia acuminata)</i>	8,0	8,0	0	0
8	<i>Pentatomidae (Eurydema ventralis)</i>	0	8,0	0	0
9	<i>Pentatomidae (Aelia rostrata)</i>	0	8,0	0	0
10	<i>Nabidae (Nabis rugosus)</i>	0	8,0	0	0
11	<i>Coreidae (Coreus marginatus)</i>	0	8,0	0	0
12	<i>Miridae</i>	0	0	8,0	0
13	<i>Thomisidae (Xysticus ulmi)</i>	0	8,0	0	0
14	<i>Clubionidae</i>	0		0	8,0
15	<i>Julidae</i>	0	8,0	0	0
16	<i>Carabidae (imago+larve)</i>	0	8,0	8,0	0
17	<i>Carabidae (Harpalus affinis)</i>	0	0	8,0	0
18	<i>Aphrophoridae (Philaenus spumarius)</i>	0	0	8,0	0
19	<i>Coccinellidae</i>	0	0	0	8,0
20	<i>Staphylinidae</i>	0	0	0	48,0
21	<i>Forficulidae (Forficula auricularia)</i>	0	0	0	16,0
22	<i>Rhyparochromidae (Rhyparochromus vulgaris)</i>	0	0	0	8,0
23	<i>Formicidae</i>	+	+	+++	+++++
24	Specii neidentificate	32,0	72,0	32,0	16,0
	În total	136,0	456,0	168,0	320,0

A fost stabilit că după primul ciclu de incubare, în toate variantele experimentale în care a fost suplimentar adăugat fertilizant, numărul total al microorganismelor, care participă la transformarea azotului, a crescut de 40 – 120 ori față de martor (Figura 4.5). Această creștere a numărului de microorganisme se datorează înmulțirii și dezvoltării microorganismelor din toate grupele funcționale implicate în transformarea azotului. Au fost observat că numărul bacteriilor amonifcatoare și oligonitrofile a crescut în toate variantele de bioremediere, în dependență de cantitatea de fertilizant adăugat.

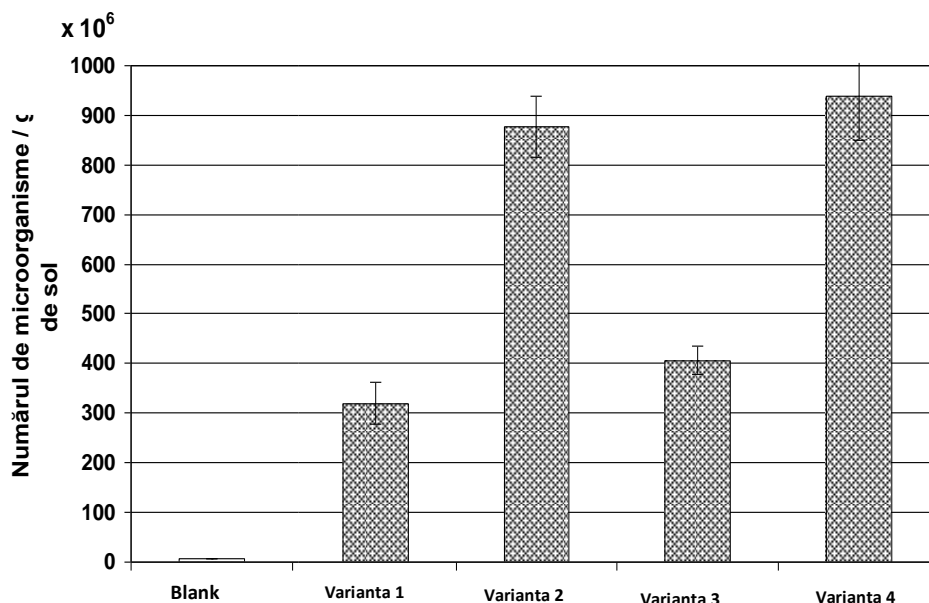


Fig. 4.5. Numărul total de microorganisme pe variante de sol, UFC $\times 10^6$ pe 1 gram de sol, 1 ciclu de remediere

În varianta martor la finele ciclului experimental 5, datorită menținerii constante a umidității solului la nivelul de 60% din CMUM, numărul total de microorganisme implicate în transformarea azotului a crescut de 3 ori. Spre deosebire de varianta 2 (fără aditivi), în care a fost stabilită scăderea de 4 ori a numărului microorganismelor. Cu excepția variantei 2, în celelalte variante experimentale numărul total al microorganismelor care participă la transformarea azotului era mai mare decât în martor, în intervale largi de la 50×10^6 (varianta 3) până la 900×10^6 (varianta 4) UFC/g sol uscat.

Cea mai mare diversitate a în populației de microorganisme a fost înregistrată în varianta 1, unde au fost observate până la 5 specii în cadrul unor grupe de microorganisme. Predominau 1-2 specii de microorganisme, cel mai frecvent reprezentanți al g. *Pseudomonas*.

Spre finele ciclului 5, în toate variantele experimentale a fost stabilită apariția micromicetelor, cu excepția variantei 6. Concentrația micromicetelor în toate variantele nu era mare, de la 0.25×10^3 (varianta 4) până la 0.96×10^3 (varianta 5) UFC/g sol uscat. Numărul speciilor de micromicete a variat de la 1 (variantele 1 și 4) la 4 (varianta 2).

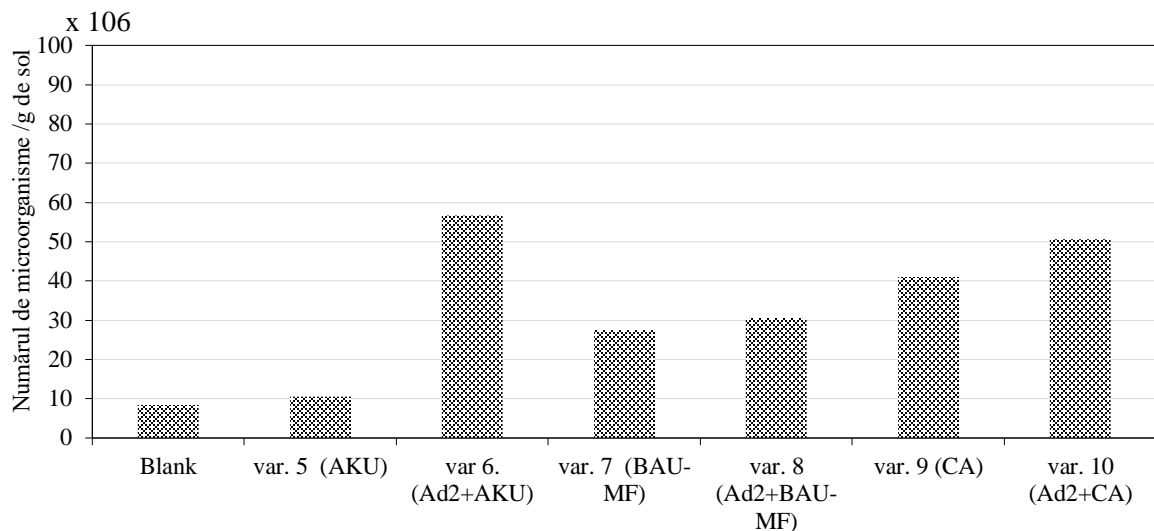


Fig. 4.6. Numărul total de microorganisme pe variante de sol, UFC x 10⁶ pe 1 gram de sol, 3 cicluri de remediere

După introducerea în sol a adsorbantului (cărbune activat), la finele ciclului 3, numărul microorganismelor în solul din varianta 5 a rămas la nivel cu martorul, iar la variantele 7 și 9 a crescut de 3.3 și 4.9 ori respectiv, comparativ cu martorul. Introducerea adaosului la începutul experimentului a contribuit la o ușoară creștere a numărului de microorganisme din sol în variantele 8 și 10 – cu 11.2% și 23.7% respectiv, comparativ cu variantele în care a fost introdus doar adsorbantul. Numărul microorganismelor în solul din varianta 6 s-a majorat semnificativ – de 5.4 ori, în comparație cu varianta 5 (unde a fost adăugat doar cărbune activat) și de 6.8 ori comparativ cu martorul (Figura 4.6).

Cărbunele activat reduce cu succes biodisponibilitatea contaminanților organici prin mecanisme de adsorbție pe suprafețele sale care conțin grupuri funcționale precum carbonili, carboxili și hidroxili, legând contaminanții și împiedicându-le eliberarea în mediu [176]. De asemenea, prin aplicarea la suprafața solului, cărbunele activat reține contaminanții, limitându-le disponibilitatea pentru absorbția de către organisme precum rămele [175]. Această metodă de remediere in situ este mai cost-eficientă comparativ cu remedierile ex-situ și mai prietenoasă cu mediul, deoarece nu transferă problemele contaminării dintr-un loc în altul, evitând în același timp eliberarea de noi cantități de poluanți. Comparativ cu alte tehnici, cum ar fi purificarea cu surfactanți sau fitoremedierea, cărbunele activat se dovedește uneori a fi mult mai eficient, având în vedere că plantele pot asimila doar un anumit procent de poluant și necesită perioade lungi pentru creșterea și dezvoltarea biomasei vegetale.

În plus, cărbunele activat favorizează reducerea eficacității biologice a materiilor organice persistente din sol, făcând solul adecvat pentru obținerea de produse agricole sigure. Efectul său de adsorbție este amplificat prin creșterea zonei de vârf deconvolute a grupurilor carbonil și carboxil de pe suprafața sa, măbind conținutul de oxigen al cărbunelui activat [175]. Astfel, cărbunele activat reprezintă o opțiune preferată pentru remedierea contaminării organice datorită proprietăților sale puternice de adsorbție și beneficiilor cost-eficienței și sustenabilității sale.

4.3. Costurile de utilizare a metodei de remediere a solului cu utilizarea cărbunelui activat

Cantitatea de cărbune activat aplicabilă unei suprafețe contaminate cu pesticide variază odată cu caracteristicile chimice ale pesticidului particular. Calculul costului de producție al unei metode de remediere a solului care implică folosirea cărbunelui activat se bazează pe identificarea și agregarea costurilor directe asociate cu acest proces.

Componentele principale ale costurilor directe includ costul de achiziție al materiilor prime și al materialelor directe utilizate, în cazul nostru, aceasta se referă la costul asociat cu achiziția de cărbune activat, care este esențial pentru procesul de remediere a solului. În cadrul cercetării a fost utilizat raportul cărbunele activat: sol de 1:100 (3 g de cărbune activat la 300 g de sol), dar calculul se va efectua pentru 1 g le cărbune activat la 100 g sol.

Astfel pentru remedierea unui teren cu dimensiunile de 10 m lungime și 10 m lățime și adâncimea 20 cm, cantitatea de sol care necesită remediere e de cca 26000 kg (densitatea solului de $1,3 \text{ g/cm}^3$), astfel vor fi necesare cca 260 kg de cărbune activat.

- Prețul mediului al cărbunelui activat obținut de către SRL Ecosorbent este de 60 lei/kg, astfel prețul pentru cărbunele activat utilizat va fi de $260 \text{ kg} * 60 \text{ lei/kg} = 15\,600 \text{ lei}$.
- Energia consumată în scopuri tehnologice - energia necesară pentru operarea echipamentelor și tehnologiilor implicate în procesul de remediere, cum ar fi cele utilizate pentru a dispersa cărbunele activat în sol sau pentru a îmbunătăți eficacitatea acestuia.

Pentru dispersarea cărbunelui activat este necesar a utiliza tehnica agricolă sau manoperă. În cazul nostru, terenurile contaminate identificate în Republica Moldova nu au suprafețe mai mari de 0,5 ha precum și au specific în ceea ce privește starea terenurilor (prezența ruinelor clădirilor, construcțiilor demolate), utilizarea tehnicii fiind fie imposibilă, fie costisitoare.

- Manopera directă - salariile, asigurările sociale și costurile de protecție socială pentru personalul care lucrează direct la implementarea metodei de remediere. Aceasta include atât echipele de teren care aplică tratamentul, cât și specialiștii care supraveghează și ajustează procesul.

Procesul de dispersarea a cărbunelui activat pe terenurile contaminate precum și supravegherea periodică de cel puțin o dată pe lună în perioada unui sezon vegetativ (martie- noiembrie, adică 9 luni) va constitui un volum de lucru de 10 zile sau 80 ore. Valoare medie a unei ore de lucru (raportat la salariul minim în Republica Moldova pentru anul 2024) este de 29,58 lei. Astfel costul de manoperă va constitui: $80 \text{ ore} * 29,58 \text{ lei/ora} = 2366,4 \text{ lei}$.

- Alte cheltuieli directe - orice alte costuri care pot fi atribuite direct proiectului, cum ar fi transportul materialelor, costurile de testare a solului înainte și după aplicarea tratamentului, și orice alte materiale sau servicii necesare specific pentru finalizarea cu succes a procesului de remediere. Alte costuri ar constitui 30% din costul materialelor, astfel fiind de 4680 lei.

$$\text{Costul total} = 15600 \text{ lei} + 2366,4 \text{ lei} + 4680 \text{ lei} = 22646,4 \text{ lei}$$

Astfel, remedierea unui teren poluat de 100 m^2 și adâncimea solului 20 cm, va costa cca 22646,4 lei.

Costul de remediere va fi mai mic în cazul unei suprafețe mai mari, deoarece va varia doar cantitatea materiei utilizate și nu a costurilor adiționale asociate cu procesul de remediere și depoluare.

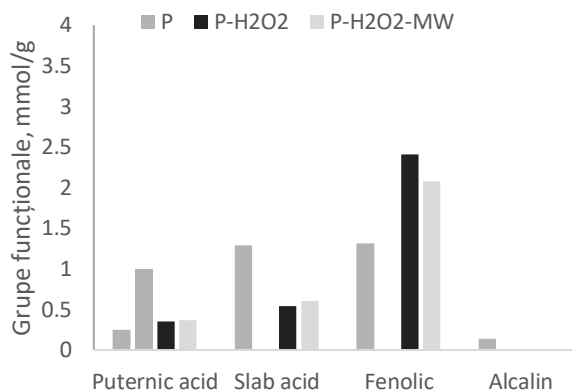
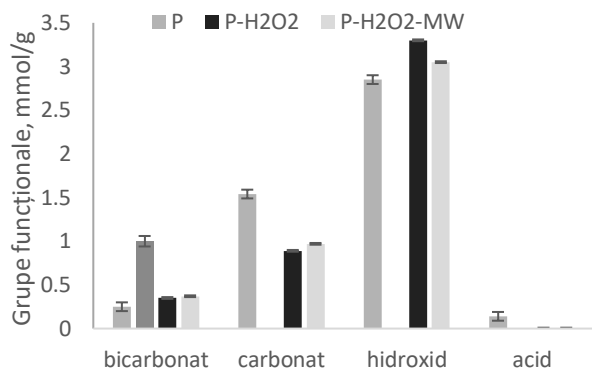
Prin sumarea acestor costuri directe, obținem un calcul precis al costului de producție pentru metoda de remediere a solului, oferind o bază solidă pentru estimarea bugetului necesar și pentru stabilirea prețului final al serviciului oferit. Este crucial să se țină cont de toate aceste elemente pentru a asigura nu doar eficiența metodei de remediere, ci și viabilitatea economică a acesteia.

4.4.Utilizarea sorbenților pentru remedierea apelor naturale din Republica Moldova

Pectinele reprezintă polizaharide care se găsesc în țesuturile vegetale atât la plantele superioare (în cantitate mai mare în fructe), cât și la unele alge, fiind utilizate în industria alimentară la fabricarea gemurilor, marmeladei și altor produse alimentare [177].

Datorită prezenței grupărilor funcționale acide, pectinele sunt folosite pentru eliminarea ionilor de metale toxice și a radionuclizilor din organismul uman. Pectinele intacte conțin cantități relativ mici de astfel de grupări funcționale, ceea ce limitează capacitatea lor de sorbție pentru metalele grele și radionuclizi [178]. Pentru a crește capacitatea de imobilizare a acestor metale nocive, pectinele sunt supuse modificării prin oxidare cu diverși agenți chimici [178]. Aceste modificări chimice determină

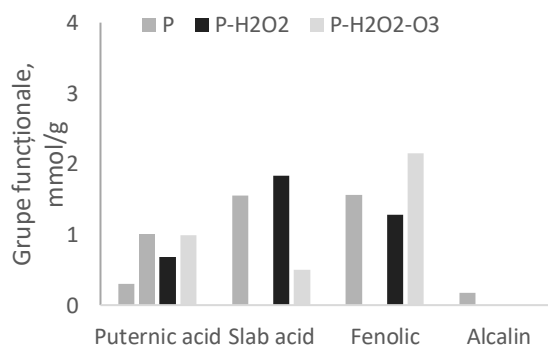
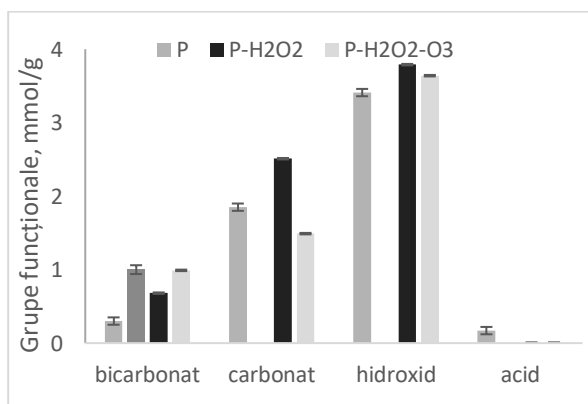
ruperea legăturilor polimerice, conducând la formarea de pectine cu masă moleculară mai mică, dar cu un număr crescut de grupări funcționale acide. Caracteristica grupelor funcționale ale pectinelor utilizate este redată în Figura 4.7. și 4.8



a)

b)

Fig. 4.7. Concentrațiile grupelor funcționale ale pectinelor :a) cantitatea grupelor funcționale și b) calitatea grupurilor funcționale, pentru amestec de pectine (măr și sfeclă) diferite: P- pectină intactă, P- H₂O₂ - Pectină oxidată cu peroxid de hidrogen, P-H₂O₂-MW - Pectină oxidată în H₂O₂ concentrat și microunde



a)

b)

Fig. 4.8. Concentrațiile grupelor funcționale ale pectinelor :a) cantitatea grupelor funcționale și b) calitatea grupurilor funcționale, pentru pectină de măr: P- pectină de măr intactă, P- H₂O₂ - Pectină de măr oxidată cu peroxid de hidrogen, P-H₂O₂-O₃-pectină oxidată cu ozon în H₂O₂ concentrat

Analiza rezultatelor obținute vizând identificarea calității și cantității grupărilor funcționale ale pectinelor comerciale intacte și oxidate obținute din fructe de măr(Figurile 4.7 și 4.8), pune in evidență faptul că în procesul oxidării pectinei cu ozon în apă, cantitatea grupărilor funcționale

puternic acide crește ne semnificativ, de la 0,30 până la 0,31 mg-echiv/g, grupările funcționale totale acide se modifică de asemenea ne semnificativ – de la 3,41 la 3,62. Concentrația grupărilor funcționale slab acide descrește de la 1,55 la 0,62 mg-echiv/g. În procesul de oxidare a pectinelor comerciale obținute din fructe de măr cu peroxid de hidrogen concentrate, grupările funcționale totale acide se modifică la fel ne semnificativ – de la 3,41 cresc până la 3,79 mg-echiv/g. În schimb, cantitatea grupărilor puternic acide în procesul de oxidare crește semnificativ, de la 0,30 până la 0,68 mg-echiv/g pentru pectină oxidată cu peroxid de hidrogen concentrat și până la 0,99 mg-echiv/g pentru pectina oxidată cu ozon în peroxid de hidrogen concentrat. Transformările respective probabil vor influența și asupra proceselor de imobilizare a metalelor grele pe pectinele modificate.

Din izotermele de adsorbție-desorbție a azotului pe pectină intactă și oxidată cu ozon în peroxid de hidrogen concentrat au fost stabilite suprafața specifică și volumul total al porilor.

Tabelul 4.3. Suprafața specifică și volumul total al porilor pectinei intacte și oxidate cu ozon în peroxid de hidrogen concentrat [179]

Proba	Suprafața specifică, m ² /g	Volumul total al porilor, cm ³ /g
Pectină intactă	1	0,004
P-O ₃ -H ₂ O ₂	3	0,016

Datele prezentate în tabelul 4.3 ne permite să concluzionăm că în procesul oxidării pectinei suprafața specifică se mărește de 3 ori, iar volumul total al porilor crește de 4 ori. Acest fapt se datorează ruperii lanțului polimeric și fărâmițarea pectinei în procesul oxidării.

Studiul proceselor de sorbție a plumbului pe pectine

Analiza izotermelor de sorbție ale ionilor Pb²⁺ pe pectina intactă și oxidată obținute din sfeclă de zahăr și măr ne permite să concluzionăm că gradul de imobilizare a ionilor Pb²⁺ în soluții apoase este practic același, ceea ce în general se corelează cu cantitatea de grupări funcționale acide puternice din structura pectinei (Figurile 4.9-4.11).

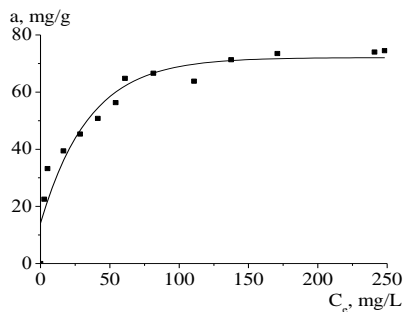


Fig. 4.9. Izoterma de adsorbție a ionilor Pb^{2+} pe amestecul comercial de pectină din măr și sfeclă de zahăr (proba inițială)

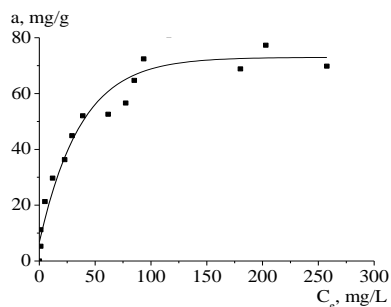


Fig. 4.10. Izoterma de adsorbție a ionilor Pb^{2+} pe amestecul comercial de pectină din măr și sfeclă de zahăr oxidată cu H_2O_2

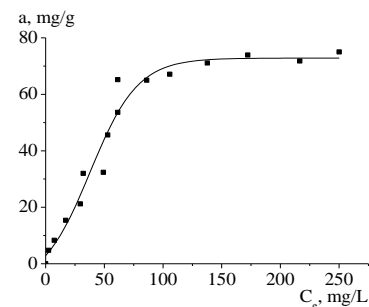


Fig. 4.11. Izoterma de adsorbție a ionilor Pb^{2+} pe amestecul comercial de pectină din măr și sfeclă de zahăr oxidată cu H_2O_2 și microunde

Analiza izotermelor de adsorbție a ionilor de plumb pe pectinele, obținute din fructe de mere, intacte și oxidate prin diferite procedee scoate în evidență faptul că toate izotermele sunt de tipul 1 după clasificarea internațională, cunoscute și ca izoterme de tip Langmuir. Valoarea maximă a adsorbției este după cum urmează: pe pectina intactă - 0,27 mg-echiv/g, pe pectina oxidată cu ozon în apă - 0,29 mg-echiv/g, pe pectina oxidată cu peroxid de hidrogen concentrat - 0,55 mg-echiv/g, pe pectina oxidată cu ozon în peroxid de hidrogen concentrat - 0,81 mg-echiv/g. Valorile adsorbției ionilor de plumb pe pectine au fost comparate cu valorile concentrațiilor grupărilor funcționale puternic acide, care se conțin în pectinele intacte și oxidate. În rezultatul acestor comparații putem concluziona ca aceste valori sunt practic egale pentru pectina intactă și pentru pectina oxidată cu ozon în apă. În cazul pectinei oxidată cu peroxid de hidrogen concentrat valoarea adsorbției constituie 81%, iar în cazul pectinei oxidate cu ozon în peroxid de hidrogen concentrat acest raport constituie 82%. În concluzie se poate afirma că imobilizarea metalelor radioactive și cele grele din soluții biologice se realizează prin schimb ionic între ionul de hidrogen din grupa funcțională puternic acidă cu ionul al metalului radioactiv și a celor grele.

Analiza izotermelor de sorbție a ionilor de Pb^{2+} pe pectina de măr intactă și oxidată cu ozon în peroxid de hidrogen ne permite să concluzionăm că gradul de imobilizare a ionilor Pb^{2+} din soluții apoase pe pectina oxidată este practic de 2 ori mai mare față de valoarea sorbției ionilor de Pb^{2+} pe cea intactă, care în general se corelează cu cantitatea de grupări funcționale acide puternice din structura pectinei (Figurile 4.12, 4.13).

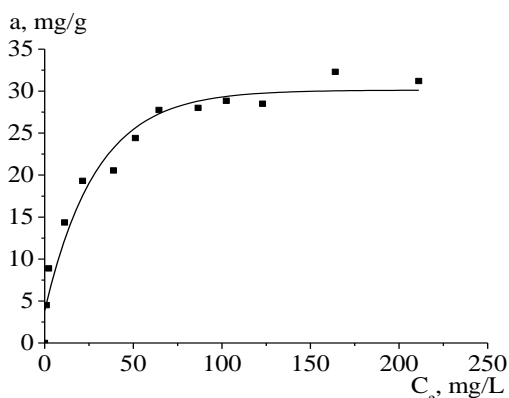


Fig. 4.12. Izoterma de adsorbție a ionilor Pb^{2+} pe pectină din măr comercială

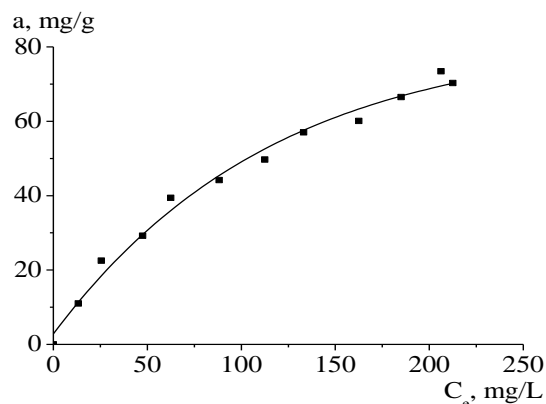


Fig. 4.13. Izoterma de adsorbție a ionilor Pb^{2+} pe pectină din măr comercială oxidată cu O_3 în H_2O_2

Studiul proceselor de sorbție a mercurului pe pectine

Conform curbei cinetice a adsorbției ionilor de mercur (II) pe pectine, echilibrul a fost stabilit în 90-120 min (Figura 4.14).

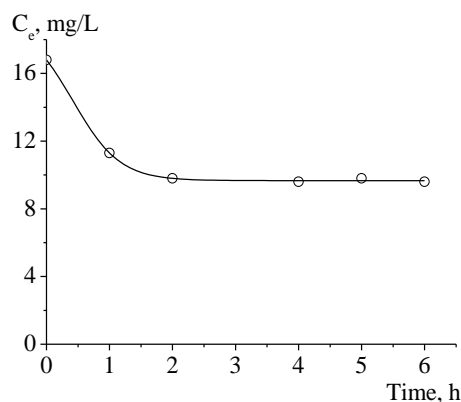


Fig. 4.14. Cinetica sorbției ionilor de mercur (II) pe pectină de măr oxidată

Analiza izotermelor de adsorbție arată că valoarea de adsorbție a ionilor de Hg (II) pe proba de pectină oxidată este mai mare de două ori în comparație cu proba inițială de pectină, care poate fi explicată prin cantitatea diferită de grupe funcționale de suprafață puternic carboxilice de pe probele de pectină (Figurile 4.7, 4.8, 4.15, 4.16).

Analiza izotermelor de adsorbție a ionilor de mercur pe pectine obținute din fructe de mere intacte și oxidate prin diferite procedee scoate în evidență faptul că toate izotermele ca și în cazul adsorbției ionilor de plumb sunt de tipul 1 după clasificarea internațională cunoscute și ca izoterme de tip Langmuir.

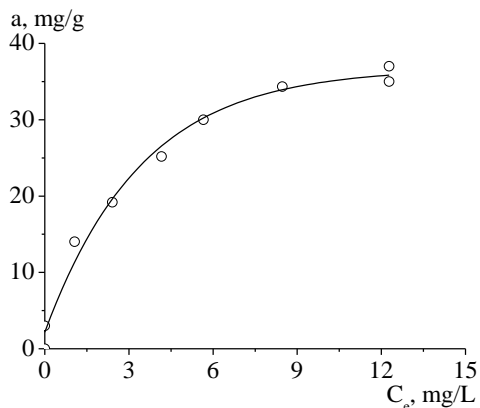


Fig. 4.15. Izoterma de adsorbție a ionilor Hg^{2+} pe pectina de măr intactă

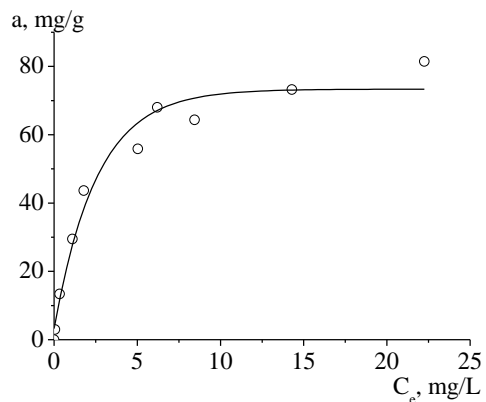


Fig. 4.16. Izoterma de adsorbție a ionilor de Hg^{2+} pe pectina de măr oxidată

Valoarea maximă a adsorbției ionilor de mercur este după cum urmează: pe pectina intactă - 0,65 mg-echiv/g, pe pectina oxidată cu ozon în apă - 0,73 mg-echiv/g, pe pectina oxidată cu peroxid de hidrogen concentrat - 0,83 mg-echiv/g, pe pectina oxidată cu ozon în peroxid de hidrogen concentrat - 1,18 mg-echiv/g. Valorile adsorbției ionilor de mercur pe pectine au fost comparate cu valorile concentrațiilor grupărilor funcționale puternic acide, care se conțin în pectinele intacte și oxidate. În rezultatul acestor comparații putem concluziona ca aceste valori sunt mai mari decât valoarea concentrației grupărilor funcționale puternic acide. Pentru pectina intactă valoarea adsorbției ionilor de mercur este de 2,16 ori mai mare decât cantitatea de grupări funcționale puternic acide, pentru pectina oxidată cu ozon în apă acest raport este de 2,35. În cazul pectinei oxidată cu peroxid de hidrogen concentrat valoarea adsorbției este de 1,22 ori mai mare decât concentrația grupărilor funcționale puternic acide, iar în cazul pectinei oxidate cu ozon în peroxid de hidrogen concentrat acest raport de 1,19.

Tabelul 4.4. Valoarea adsorbției ionilor de Pb^{2+} și Hg^{2+} pe pectinele studiate, mg-echiv/g

Tip pectină	Valoarea adsorbției pentru ionii de Pb^{2+}	Valoarea adsorbției pentru ionii de Hg^{2+}
Intactă	0,27	0,65
Oxidată cu ozon în apă	0,29	0,73
Oxidată cu peroxid de hidrogen concentrat	0,55	0,83
Oxidată cu ozon în peroxid de hidrogen	0,81	1,18

Diferențele adsorbției ionilor de mercur față de cei de plumb (tabelul 4.4) pot fi explicate prin raza Van der Waals mai mică a ionului Hg^{2+} (155 pm față de 202 pm pentru Pb^{2+}), permițând pătrunderea în pori mai mici și schimbul de ioni cu grupuri slab acide sau fenolice.

Rezumând datele obținute putem concluziona că oxidarea pectinelor este însoțită de fragmentarea moleculelor polimerice conducând la crearea de produse cu molecule mai mici și cu grupări funcționale acide suplimentare. Deci, utilizând procedeul de oxidare a pectinelor cu ozon în peroxid de hidrogen concentrat putem spori procedeul de mărire a capacității de schimb ionic al pectinelor.

4.5. Concluzii la capitolul 4

1. Comparând eficacitatea diferitelor variante de tratament, a fost observată reducerea concentrației de POPs de la 11,5% la 74%. Varianta 4, care a inclus cantitatea cea mai mare de adaos 2 (12% Ad2) a demonstrat cea mai mare rată de reducere a concentrației de poluanți (până la 74%), dar comparativ cu varianta 3 (6% Ad2, descreșterea concentrației de până la 69%), nu a arătat diferență semnificativă (doar 5%). Deci modificarea spre mărire a dozei de adaos 2 nu a contribuit semnificativ la procesul de remediere.
2. Descreșterea concentrației de poluanți la introducerea cărbunelui activat a fost constatată de 16%-40% după 3 cicluri de tratament, cea mai bună rată de înlăturare a poluanților demonstrând-o cărbunele activat BAU-MF.
3. În cazul tratamentului combinat de cărbune activat și adaos Ad2, reducerea concentrației poluanților de tip POPs este de 26% - 44%, cărbunii activați AKU și BAU-MF demonstrând rezultate similare (Figura 4.3). Această constatare subliniază potențialul cărbunelui activat ca agent de remediere eficient pentru solurile contaminate cu POPs-uri, sugerând că dozajul de cărbune activat optimizează procesul de remediere.
4. Introducerea în sol a adaosului propus (Ad1 sau Ad2) condiționează creșterea diversității și a numărului microorganismelor, iar introducerea și a cărbunelui activat condiționează creșterea numărului microorganismelor de cca 2 ori, indicând un mediu al solului îmbunătățit, care nu numai că reduce toxicitatea solurilor prin adsorbția poluanților, dar poate și promova creșterea microbiană și activitatea enzimatică.
5. Costul estimativ de utilizarea a metodei de remediere a solului cu utilizarea cărbunelui activat, pentru un teren de 100 m², este de cca 22 650 lei.

6. Utilizarea cărbunelui activat în remedierea solurilor poluate oferă avantaje multiple, inclusiv eficiența în eliminarea unei game largi de poluanți și îmbunătățirea condițiilor microbiologice ale solului. În plus, cărbunele activat poate fi produs din materiale reciclabile, oferind o soluție sustenabilă și ecologică pentru managementul deșeurilor.
7. Oxidarea pectinei cu ozon în apă determină modificări distincte ale grupurilor funcționale acide. În cazul oxidării cu ozon în apă, grupurile puternic acide ca și cele funcționale acide totale cresc ne semnificativ (0,30→0,31 mg-echiv./g, și respectiv, 3,41→3,62 mg-echiv./g). Grupurile slab acide scad semnificativ (1,55→0,62 mg-echiv./g). Oxidarea cu peroxid de hidrogen concentrat crește ne semnificativ grupurile funcționale acide totale (3,41→3,79 mg-echiv./g), dar cele puternic acide cresc mai accentuat (0,30→0,68 mg-echiv./g). Cea mai mare creștere a grupurilor puternic acide apare la oxidarea combinată (ozon în peroxid de hidrogen concentrat) (0,30→0,99 mg-echiv./g), influențând capacitatea de imobilizare a metalelor grele.
8. Gradul de imobilizare a ionilor Pb^{2+} în soluții apoase este practic același pentru pectina intactă și oxidată obținute din sfeclă de zahăr și măr și corelează direct cu concentrația grupărilor funcționale puternic acide. În schimb, gradul de imobilizare a ionilor de Pb^{2+} pe pectina de măr oxidată cu ozon în peroxid de hidrogen este practic mai mare de 2 ori față de cea pe pectina de măr intactă, sugerând că imobilizarea metalelor grele în soluțiile biologice are loc prin schimb ionic, în care ionii de hidrogen din grupurile funcționale puternic acide sunt înlocuiți de ionii metalelor grele.
9. Adsorbția ionilor de mercur (II) pe pectina oxidată este mai mare de două ori în comparație cu proba inițială de pectină. Valorile adsorbției ionilor de mercur (II) sunt mai mari decât valorile grupărilor funcționale puternic acide, după cum urmează: pectina intactă - de 2,16 ori mai mare; pectina oxidată cu ozon în apă - de 2,35; pectina oxidată cu peroxid de hidrogen concentrat - de 1,22 ori mai mare; oxidată în ozon și peroxid de hidrogen - de 1,19. Diferențele adsorbției ionilor de mercur față de cei de plumb sunt explicate prin raza Van der Waals mai mică a ionului Hg^{2+} (155 pm față de 202 pm pentru Pb^{2+}), permițând pătrunderea în pori mai mici și schimbul de ioni cu grupuri slab acide sau fenolice.

CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI

Lucrarea abordează complexitatea și gravitatea poluării în districtul bazinului hidrografic Nistru, evaluând nivelul de poluare cu substanțe organice persistente și metale grele și investigând eficacitatea metodelor sorbționale de remediere.

Concluzii:

1. Determinarea nivelului concentrațiilor de POPs-uri în probe de sol din siturile poluate istoric cu POPs din DBH Nistru, au demonstrat prezența acestora în toate probele analizate, cu valori medii ale concentrației totale a compușilor POPs (Σ POPs) în intervalul 1,91 - 444,08 mg/kg, acestea depășind normativele naționale de 19 până la 4440 ori. În 71% din probele de sol analizate, poluarea cu DDT este istorică, indicând faptul că reziduurile DDT s-au transformat semnificativ în produsele lor de degradare în aceste zone. De asemenea s-a confirmat că în majoritatea raioanelor din regiunea studiată (raioanele Călărași, Chișinău, Dondușeni, Drochia, Dubăsari, Fălești, Ocnîța, Orhei, Rîșcani, Șoldănești, Ștefan-Vodă, Strășeni, Telenești, Ungheni), sursa de poluare cu HCH o reprezintă utilizarea în trecut a HCH tehnic (ponderea probelor în care raportul izomerilor $\beta/(\alpha+\gamma) > 1$ este mai mare de 50%). Datele obținute contribuie la completarea bazelor de date de mediu naționale (capitolul 3, subcapitolul 3.1).
2. Analiza concentrațiilor de metale în sol a demonstrat că în aproape toate locațiile evaluate, Indicele de poluare, I_p , are valori mai mici decât 1, cu excepția uneia, pentru care $I_p=1,01$. Acest lucru demonstrează concentrații mai mici decât CMA pentru metalele analizate. Comparând concentrațiile medii ale metalelor analizate putem identifica următorul șir: $Fe > Mn > Zn > Cu > Pb > Ni > Cd > Hg$, deci concentrația de Fe este cea mai mare și cea de Hg cea mai mică, ceea ce se explică prin răspândirea naturală a fierului în mediul natural, și lipsa mercurului în probele de sol (lipsa poluării antropice) (capitolul 3, subcapitolul 3.1).
3. Pentru prima dată a fost efectuată analiza modificărilor în timp a concentrației de POPs în câteva situri din regiunea de studiu, fiind comparate datele dintre probele analizate în 2010 și 2020, care a demonstrat concentrații ale POPs (în special din grupul DDT și HCH) mai mari decât concentrațiile de fond caracteristice mediului. Siturile studiate rămân încă poluate după îndepărtarea și evacuarea pesticidelor învechite, indicând surse vechi de poluare cu DDT, dar

și faptul că reziduurile de DDT au fost transformate semnificativ în produsele lor de degradare din aceste zone. Chiar dacă în 10 ani au fost observate modificări în concentrațiile acestor poluanți, riscul asupra mediului înconjurător rămâne a fi unul înalt. Solurile cu nivel înalt de poluare necesită remediere, iar fiecare sit necesită o abordare individuală (capitolul 3, subcapitolul 3.2).

4. Evaluarea nivelului de POPs-uri în apele naturale (în mare parte surse de apă subterană) din DBH Nistru a demonstrat concentrația acestora sub limita de detecție echipamentului utilizat, iar în cazul metalelor- a fost identificată o depășire ne semnificativă a CMA pentru cadmiu într-o probă (capitolul 3, subcapitolul 3.3).
5. Este propusă o modificare a metodei Daramend de remediere a solului, prin utilizarea pulberii de fier, rumegușului de lemn și a compostului, precum și introducerea cărbunelui activat în procesul de remediere a solului. Prin introducerea unui adaos de 6% (v/v) în solul poluat, concentrația poluanților POPs se diminuează cu până 69%. Totodată, introducerea unei doze mai mari de 2 ori, nu contribuie semnificativ la reducerea conținutului de poluanți (73%). Prin utilizarea unei combinații de adaos și cărbune activat, se atinge o diminuare a concentrației de poluanți de până la 44%, fapt ce subliniază potențialul cărbunelui activat ca agent de remediere eficient pentru solurile contaminate cu POPs-uri Utilizarea adaosurilor cu conținut de fier și componentă organică, precum și introducerea cărbunelui activat în solul poluat nu influențează negativ microbiota din sol, dimpotrivă, contribuie la mărirea numărului de microorganisme, cum sunt micromicetele (capitolul 4, subcapitolul 4.1 și 4.2).
6. Utilizarea pectinelor în calitate de sorbenți pentru remedierea apelor contaminate s-a dovedit eficientă, în special în eliminarea metalelor grele. Studiul a arătat că pectina oxidată prezintă o capacitate de adsorbție îmbunătățită datorită creșterii grupelor funcționale active, sporind retenția poluanților. Rezultatele confirmă că modificarea pectinei optimizează procesul de remediere, oferind o alternativă sustenabilă și biodegradabilă în condiții naturale.

Recomandări:

1. Se recomandă aplicarea metodei de remediere cu introducerea cărbunelui activat și a adaosului Ad2, în special în zonele cu poluare istorică severă, în amplasamentul Slobozia-Dușca și alte situri poluate cu același nivel de contaminare, pentru reducerea riscului ecotoxic

și refacerea calității solurilor. Se vor lua în considerare specificul local și a condițiile de sol. Este crucială monitorizarea continuă a eficacității tratamentelor și ajustarea compozițiilor de amendamente pentru maximizarea rezultatelor.

2. Persistența POPs-urilor în sol chiar și după îndepărtarea pesticidelor învechite, demonstrează necesitatea implementării unui sistem de monitorizare pe termen lung al zonelor afectate, prin prelevări periodice și analize detaliate ale concentrațiilor poluanților din categoria POPs și zonele în care a fost demonstrată prezența acestora, pentru a preveni contaminarea secundară și a propune modalități de îmbunătățire.
3. Studiul a evidențiat că pectina oxidată prezintă o capacitate îmbunătățită de adsorbție a metalelor grele, datorită creșterii grupelor funcționale active. Prin urmare, se recomandă promovarea pectinei modificate ca material sustenabil și eficient pentru epurarea apelor, având în vedere accesibilitatea și biodegradabilitatea acestui material.
4. Având în vedere eficiența materialelor sorbționale autohtone în remedierea poluării, se recomandă autoritățile de mediu integrarea acestor tehnologii în strategiile naționale de protecție a mediului, precum și sprijinirea cercetării și aplicării acestor metode prin reglementări clare, stimulente economice și programe de finanțare pentru remedierea zonelor contaminate.

BIBLIOGRAFIE

- [1] Directiva 96/61/CE a Consiliului UE din 24.09.1996 privind prevenirea și controlul integrat al poluării. In: *Jurnalul Oficial al Uniunii Europene*, 1996, vol. 3, pp. 183–197.
- [2] Legea nr. 209 privind deșeurile din 29.07.2016. In: *Monitorul Oficial*, nr. 459-471, art. 916.
- [3] *Extinde Producer Responsibility: A Guidance Manual for Governments*. OECD Publishing, Paris, 2001, <https://doi.org/10.1787/9789264189867-en>
- [4]. Legea nr. 272 apelor din 23.12.2011. În: *Monitorul Oficial*, nr. 81, art. 64. [Citat 26.03.2023]. Disponibil: https://www.legis.md/cautare/getResults?doc_id=133228&lang=ro#
- [5] Hotărâre nr. 814 cu privire la aprobarea Planului de gestionare a districtului bazinului hidrografic Nistru din 17.10.2017. In: *Monitorul Oficial*, nr. 371-382, art. 942. [Citat 26.03.2023]. Disponibil: https://www.legis.md/cautare/getResults?doc_id=102659&lang=ro
- [6] Legea nr. 182 privind calitatea apei potabile din 19.12.2019. In: *Monitorul Oficial*, nr. 1-2, art. 2. [Citat 26.03.2023]. Disponibil: https://www.legis.md/cautare/getResults?doc_id=119769&lang=ro
- [7] *Obiectivul 6: Apă curată și igienă*. Biroul Național de Statistică. [Citat 13.04.2021]. Disponibil: <https://statistica.gov.md/pageview.php?l=ro&idc=601&id=6315>
- [8] *Probe din componentele mediului examinate la parametrii sanitaro-chimici*. Biroul Național de Statistică. [Citat 27.03.2023]. Disponibil: https://statbank.statistica.md/PxWeb/pxweb/ro/10%20Mediul%20inconjurator/10%20Mediul%20inconjurator_MED020/MED020400.px/table/tableViewLayout2/?rxid=b2ff27d7-0b96-43c9-934b-42e1a2a9a774
- [9] *Raport de implementare a Strategiei de alimentare cu apă și sanitație în 2020*. Ministerul Mediului, 2021. [Citat: 19.04.2021]. Disponibil: www.madrm.vosi.md
- [10] DARADUR, M., CAZAC V., MOSOI, I.U., LEAH, T., SHAKER, R., JOSU, V., TALMACI, I. *National land degradation neutrality targets (Republic of Moldova)*. Chișinău, State Hydrometeorological Service, 2018. Disponibil: https://www.unccd.int/sites/default/files/ldn_targets/Moldova%20LDN%20TSP%20Country%20Report.pdf
- [11] *Obiectivul 6: Apă curată și igienă*. PNUD în Moldova. [Citat 04.05.2021]. Disponibil: <https://moldova.un.org/ro/sdgs/6>
- [12] *Stockholm Convention on Persistent organic Pollutants as amended in 2009*. Secretariat of the Stockholm Convention, 2010. Disponibil: https://chm.pops.int/Portals/0/sc10/files/a/stockholm_convention_text_e.pdf
- [13] Hotărâre de Guvern nr. 1155 din 20.10.2004 pentru aprobarea Strategiei Naționale cu privire la reducerea și eliminarea poluanților organici persistenți și Planului Național de implementare a Convenției de la Stockholm privind poluanții organici persistenți. In: *Monitorul Oficial* nr. 193-198 art. 1347. [Citat 26.03.2023]. Disponibil: https://www.legis.md/cautare/getResults?doc_id=27330&lang=ro

- [14] Hotărâre de Guvern nr. 816 din 27.10.2023 cu privire la aprobarea Programului de management durabil al substanțelor chimice pentru anii 2023-2030. In: *Monitorul Oficial*, nr.458-461 art. 1117. [Citat 24.01.2024]. Disponibil: https://www.legis.md/cautare/getResults?doc_id=140301&lang=ro
- [15] *Wörringer document*. Management of Obsolete Pesticides in the Republic of Moldova, FAO-IHPA, 2013. Disponibil: <http://www.iHPA.info/docs/library/other/improving/Moldova-WD-ENG.pdf>
- [16] *Environmental impact assessment and environmental management plan, GEF PAD Grant for Preparation of Sustainable Persistent Organic Pollutants (POPs) Stockpiles Management Project*. Ministry of Ecology.. Chisinau, 2005. [Citat 24.01.2024]. Disponibil: <https://documents1.worldbank.org/curated/en/776521468110354885/pdf/E11980v20EiaReporfinal070105.pdf>
- [17] PAYÁPÉREZ, A., PELÁEZ SÁNCHEZ, S. *European achievements in soil remediation and brownfield redevelopment : a report of the European Information and Observation Network's National Reference Centres for Soil (Eionet NRC Soil)*. Joint Research Centre, 2017. 208 p. ISBN 978-92-79-71690-4.
- [18] RODRIGUEZ-EUGENIO, N., MCLAUGHLIN, M., PENNOCK, D. *Soil pollution a hidden reality*. Rome: FAO, 2018. ISBN 978-92-5-130505-8.
- [19] KORJUS, H. Polluted Soils Restoration. In: *Climate Change and Restoration of Degraded Land*. Madrid: Colegio de Ingenieros de Montes. 2014, pp. 411-480. ISBN 9788461713776
- [20] PIDLISNYUK, V., ERIKSON, L., STEFANOVSKA, T., POPELKA, J., HETTIARACHCHI, G., DAVIS, L., TROGL, J. Potential phytomanagement of military polluted sites and biomass production using biofuel crop miscanthus x giganteus. In: *Environ. Pollut.* 2019, vol. 249, pp. 330–337, ISSN 18736424, doi: 10.1016/j.envpol.2019.03.018. 114
- [21] MARICAN, A., DURÁN-LARA, E. F., A review on pesticide removal through different processes. In: *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2018, vol. 25, no. 3, pp. 2051–2064, ISSN: 16147499, doi: 10.1007/s11356-017-0796-2 .
- [22] *Soil Quality Indicators*. National Soil Survey Center, ©2011. Disponibil: <http://www.soilquality.org/home.html>
- [23] *What Is Soil Pollution*. Environmental Pollution Centers, ©2021. [Citat 04.05.2021]. Disponibil: <https://www.environmentalpollutioncenters.org/soil/>
- [24] VAN LIEDEKERKE, M., PROKOP, G., RABL-BERGER, S., KIBBLEWHITE, M., Louwagie, G. *Progress in the Management of Contaminated Sites in Europe*. Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2013. p. 37, ISSN 1831-9424. <https://data.europa.eu/doi/10.2788/4658>
- [25] SU, C., JIANG, L., ZHANG, W. A review on heavy metal contamination in the soil worldwide: Situation , impact and remediation techniques. In: *Environmetal Skeptics and Critics*. 2014, vol. 3 (2), pp. 24–38, ISSN 2224-4263

[26] RINKLEBE, J., ANTONIADIS, V., SHAHEEN, S. M., ROSCHE, O., ALTERMANN, M. Health risk assessment of potentially toxic elements in soils along the Central Elbe River, Germany. In: *Environment International*, 2019, 126, pp. 76–88, <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.02.011> .

[27] *EEA Signals 20219-Land and soil in Europe*. European Environment Agency, Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2019, 60 p., ISBN 978-92-9480-095-4.

[28] *Status of the World's Soil Resources (SWSR) - Main Report*. Rome: FAO and ITPS, 2015, 643 p., ISBN 978-92-5-109004-6.

[29] BISWAS, B., QI, F., BISWAS, J. K., WIJAYAWARDENA, A., KHAN, M. A. I., NAIDU, R. The fate of chemical pollutants with soil properties and processes in the climate change paradigm—a review. In: *Soil Systems*, 2018, vol. 2(3), 5a, pp. 1–20, 2018, <https://doi.org/10.3390/soilsystems2030051>

[30] *Dutch Target and intervention values for soil remediation*. 2000. [Citat 06.05.2021]. Disponibil:

https://support.esdat.net/Environmental%20Standards/dutch/annexs_i2000dutch%20environmental%20standards.pdf.

[31] *Germany Federal Soil Protection and Contaminated Sites Ordinance (BBodSchV)*. FAO, 2021. [Citat 07.05.2021]. Disponibil: <https://www.fao.org/faolex/results/details/en/c/LEX-FAOC111150/>.

[32] *Canadian Environmental Quality Guidelines - Soil*. Canadian Souncil of Ministers of the Environment, 2021. [Citat 08.05.2021]. Disponibil: <https://ccme.ca/en/resources/soil>.

[33] *USA Remediation Standard Soil and Water*. Department of Environmental Protection, 2017 [Citat 06.05.2021] Disponibil:

http://www.ct.gov/deep/lib/deep/site_clean_up/guidance/RCP/RCP_Method_ETPH.pdf

[34] *Санітарні норми допустимих концентрацій (ПДК) хімічних речовин в ґрунті від 30.10.1987 № 4433-87*. [Citat 06.05.2021], Disponibil: https://zakononline.com.ua/documents/show/157769_157769.

[38] *Гранично допустимі концентрації хімічних речовин в ґрунті від 30.10.1980 № 2264-80*. [Citat 06.05.2021], Disponibil: https://zakononline.com.ua/documents/show/159626_159626.

[35] Instrucțiune nr. 383 din 08.08.2004 privind evaluarea prejudiciului cauzat resurselor de sol. In: *Monitorul Oficial*, nr. 189-192 art. 383. [Citat 06.05.2021], Disponibil: https://www.legis.md/cautare/getResults?doc_id=39606&lang=ro

[36] Reglementari din 3.11.1997 privind evaluarea poluarii mediului. Ministerul apelor, pădurilor si protecției mediului. In: *Monitorul oficial*, nr. 303 bis din 06.11.1997, [Citat 06.05.2021], Disponibil: <http://legislatie.just.ro/Public/FormaPrintabila/0000G0N8TLWMCVGB410F8Y3QQKUCUWE>

[37] СанПиН 1.2.3685-21 ‘Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания. In: *Собрание 116 законодательства Российской Федерации*, 2000, N 31, ст.3295, 2005, N 39, ст.3953. [Citat 06.05.2021], Disponibil: <https://docs.cntd.ru/document/573500115?marker=6540IN> .

- [39] *Australia Assessment levels for Soil, Sediment and Water*. Department of Environment and Conservation, 2010. [Citat 08.05.2021]. Disponibil: <https://support.esdat.net/Environmental%20Standards/australia/wa/assessment%20levels%20-%202010.pdf> .
- [40] GB 15618-1995 Translated English of Chinese Standard. Environmental quality standard for soils. [Citat 08.05.2021]. Disponibil: https://books.google.md/books/about/GB_15618_1995_Translated_English_of_Chin.html?id=bB9WCgAAQBAJ&redir_esc=y .
- [41] Japan Environmental Quality Standards for Soil Pollution. [Citat 08.05.2021]. Disponibil: <https://www.env.go.jp/en/water/wq/wp.pdf> .
- [42] DE LA ROSA, D., SOBRAL, R. Soil quality and methods for its assessment. In: *Land Use and Soil Resources*. Dodrecht: Springer, 2008, pp. 167–200. https://doi.org/10.1007/978-1-4020-6778-5_9
- [43] PÉREZ, AP. P., RODRÍGUEZ, N. E. *Status of local soil contamination in Europe: Revision of the indicator “Progress in the management Contaminated Sites in Europe*. 2018. doi: 10.2760/093804.
- [44] *Superfund: National Priorities List (NPL)*. US EPA, 2024 [Citat 12.02.2024]. Disponibil: <https://www.epa.gov/superfund/superfund-national-priorities-list-npl> .
- [45] *Find Sites by Province or Territory*. Federal Contaminated Sites Inventory, 2024 [Citat 12.02.2024]. Disponibil: <https://www.tbs-sct.gc.ca/fcsi-rscf/cen-eng.aspx?dataset=prov&sort=count>
- [46] *Assessing and classifying contaminated sites*. Department of Water and Environmental Regulation. 2024 [Citat 12.02.2024]. Disponibil: <https://www.der.wa.gov.au/your-environment/contaminated-sites/276-assessing-and-classifying-contaminated-sites> .
- [47] *MEP & MLR: First Nationwide Soil Pollution Survey Published*. China Water Risk. 2021 [Citat 12.02.2024]. Disponibil: <https://www.chinawaterrisk.org/notices/mep-mlr-first-nationwide-soil-pollution-survey/> .
- [48]. *Государственный доклад О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2022 году*. Министерство природных ресурсов и экологии Р. Федерации. Moscova 2023. [Citat 12.02.2024]. Disponibil: http://xn--b1agoococns.xn--plai/wp-content/uploads/Doklad_Minprirody_2022_23658814.pdf
- [49] Hotărâre de Guvern nr. 1001 din 10.12.2014 cu privire la aprobarea Conceptului Sistemului informațional „Registrul solurilor Republicii Moldova”. In: *Monitorul Oficial*, Nr. 372-384 art. 1085. [Citat 24.01.2024]. Disponibil: https://www.legis.md/cautare/getResults?doc_id=145145&lang=ro
- [50] Portalul soluri. [Citat 20.01.2024]. Disponibil : <http://soluri.md/adapt/dist/#/layers>
- [51] DUCA, G., LUPAȘCU, T., NICOLAU, E., **CULIGHIN, E.** *Chimia ecologică și a mediului*. Chișinău: Biotehdesign, 2018.
- [52] What Și Water Pollution. Environmental Pollution Centers. [Citat 08.05.2021]. Disponibil: <https://www.environmentalpollutioncenters.org/water/> .

[53] BISWAS, A. K., TORTAJADA, C. Water quality management: a globally neglected issue. In: *International Journal of Water Resources Development*, 2019, 35(6), pp. 913–916, <https://doi.org/10.1080/07900627.2019.1670506> .

[54] MATEO-SAGASTA, J., ZADEH, S. M., TURRAL, H. More people, more food, worse water? a global review of water pollution from agriculture. Rome: FAO, 2018. [Citat 08.05.2021]. Disponibil: <https://www.fao.org/documents/card/en?details=CA0146EN>

[55] *Guidelines for drinking water quality: forth edition incorporating the first addendum*. Geneva: WHO, 2017. 631 p. ISBN 978-92-4-154995-0

[56] Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy. In: *Official Journal*, L 327, 22/12/2000 P. 0001-0073. [Citat 13.05.2021]. Disponibil: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:32000L0060>

[57] Austria Surface water guidelines. [Citat 09.05.2021] Disponibil: https://www.ris.bka.gv.at/Dokumente/BgblAuth/BGBLA_2010_II_461/BGBLA_2010_II_461.html

[58] Bulgaria Drinking Water Quality Standards. [Citat 09.05.2021]. Disponibil: https://www.moew.government.bg/static/media/ups/tiny/filebase/Water/Legislation/Naredbi/vodi/Naredba_9.pdf

[59] Germany Environmental quality standards (EQS) for priority substances and other substances relating to chemical status. [Citat 09.05.2021]. Disponibil: https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/376/dokumente/environmental_quality_standards_eqs_for_priority_substances_and_other_substances_relating_to_chemical_status.pdf

[60] Governmental Decree No. 201 of 2001 (X.25.) Korm. on quality standards for potable water and on rules of quality control. Hungary. [Citat 09.05.2021]. Disponibil: ” <https://leap.unep.org/en/countries/hu/national-legislation/governmental-decree-no-201-2001-x25-korm-quality-standards>

[61] Hotărâre nr. 934 din 15.08.2007 cu privire la instituirea Sistemului informațional automatizat „Registrul de stat al apelor minerale naturale, potabile și băuturilor nealcoolice îmbuteliate”. In: *Monitorul Oficial*, nr. 131-135 art. 970. [Citat 09.05.2021]. Disponibil: https://www.legis.md/cautare/getResults?doc_id=113742&lang=ro

[62] Hotărâre nr. 890 din 12.11.2013 pentru aprobarea Regulamentului cu privire la cerințele de calitate a mediului pentru apele de suprafață. In: *Monitorul Oficial*, Nr. 262-267, art. 1006. [Citat 09.05.2021]. Disponibil: https://www.legis.md/cautare/getResults?doc_id=114535&lang=ro

[63] Romania Normativ din 16.02.2006 privind clasificarea calității apelor de suprafață în vederea stabilirii stării ecologice a corpurilor de apă. In: *Monitorul oficial*, nr. 511 bis din 13.06.2006. [Citat 09.05.2021]. Disponibil: <http://legislatie.just.ro/Public/DetaliiDocumentAfis/74255>

[64] Romania Lege nr. 311 din 28.06.2004 pentru modificarea și completarea Legii nr. 458/2002 privind calitatea apei potabile. In: *Monitorul oficial*, nr. 582 din 30.06.2004. [Citat 09.05.2021]. Disponibil: <http://legislatie.just.ro/Public/DetaliiDocument/53106>

[65] Наказ Про затвердження Методики віднесення масиву поверхневих вод до одного з класів екологічного та хімічного станів масиву поверхневих вод, а також віднесення штучного або істотно зміненого масиву поверхневих вод до одного з класів екологічного потенціалу штучного або істотно зміненого масиву поверхневих вод від 14.01.2019 № 5. [Citat 09.05.2021]. Disponibil: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0127-19#Text>

[66] Наказ Про затвердження Державних санітарних норм та правил "Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною" від 12.05.2010 № 400. [Citat 09.05.2021]. Disponibil: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0452-10#Text>

[67] *WHO Guidelines for drinking-water quality, 4th edition*. WHO, 631 p. ISBN 978-92-4-154995-0. Disponibil: <https://www.who.int/publications/i/item/9789241549950>

[68] *Assessment and management of contaminated sites*. State of Western Australia: Department of Environment Regulation, 2014. Disponibil: <https://www.der.wa.gov.au/component/k2/item/3977-assessment-and-management-of-contaminated-sites>

[69] *NHMRC, NRMCC (2011) Australian Drinking Water Guidelines Paper 6*. Commonwealth of Australia: NHMRC, NRMCC, 2011. ISBN 1864965118

[70] *Canadian Environmental Quality Guidelines (CEQGs)*. Canadian Council of Ministers of the Environment | Le Conseil canadien des ministres de l'environnement, [Citat 09.05.2021]. Disponibil: <https://ccme.ca/en/current-activities/canadian-environmental-quality-guidelines>

[71] *Environmental Quality Standards for Surface Water*. The National Standards for Surface Water of the People's Republic of China. 2021 [Citat 09.05.2021]. Disponibil: <http://english.mee.gov.cn/SOE/soechina1997/water/standard.htm>

[72] *Environmental Quality Standards for Groundwater Pollution*. Ministry of the Environment, Government of Japan. 2021 [Citat 09.05.2021]. Disponibil: <https://www.env.go.jp/en/water/gw/gwp.html>

[73] *UN-Water, 2020: Summary Progress Update 2021 – SDG 6 – water and sanitation for all*. Version: 1 March 2021. Geneva, Switzerland. Disponibil: <https://www.unwater.org/publications/summary-progress-update-2021-sdg-6-water-and-sanitation-for-all/>

[74] *Wastewater: The Untapped Resource*. In: *The United Nations World Water Development Report 2017*. Paris: UNESCO, 2017, 198 p., ISBN 978-92-3-100201-4. Disponibil: <https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000247153>

[75] *Fondul funciar pe categorii de terenuri, la 1 ianuarie, 2001-2023*. Biroul Național de Statistică. [Citat 27.03.2023]. Disponibil: https://statbank.statistica.md/PxWeb/pxweb/ro/10%20Mediul%20inconjurator/10%20Mediul%20inconjurator_MED050/MED050100.px/?rxid=b2ff27d7-0b96-43c9-934b-42e1a2a9a774

[76] *Starea mediului în Republica Moldova. Raport național în baza indicatorilor de mediu 2015-2018*. Agenția de Mediu, 2020. Disponibil: <https://drive.google.com/file/d/1YD6esULO-JNJGhTmN1P8U2Ft228B8hGH/view>

- [77] *Contamination from local sources*. European Environment Agency. 2020. [Citat 15.05.2021]. Disponibil: <https://www.eea.europa.eu/themes/soil/soil-threats>
- [78] Hotărâre nr. 301 din 24.04.2014 cu privire la aprobarea Strategiei de mediu pentru anii 2014-2023 și a Planului de acțiuni pentru implementarea acesteia. In: *Monitorul Oficial*, nr. 104-109 art. 328. Disponibil: https://www.legis.md/cautare/getResults?doc_id=48131&lang=ro
- [79] *Monitoringul calității mediului*. Agenția de Mediu, 2024 [Citat 13.02.2024]. Disponibil: <https://am.gov.md/ro/content/monitoringul-calit%C4%83%C8%9Bii-mediului>
- [80] *The 16 New POPs*. Stockholm Convention on Persistent organic Pollutants, 2017, 25 p. Disponibil: <https://www.pops.int/TheConvention/ThePOPs/TheNewPOPs/tabid/2511/Default.aspx>
- [81] *Anuarul IPM – 2018 „Protecția mediului în Republica Moldova”*. Chișinău: Ministerul Agriculturii, Dezvoltării regionale și Mediului, 2018. ISBN 978-9975-72-346-6
- [82] BACAL, P. *Gestiunea protecției mediului înconjurător în Republica Moldova*. Chișinău: ASEM, 2010. ISBN 978-9975-75-536-8
- [83] *Starea mediului în Republica Moldov. Raport național în baza indicatorilor de mediu, 2015-2018*. Agenția de Mediu, 2020. [Citat 13.05.2021]. Disponibil: <https://drive.google.com/file/d/1YD6esULO-JNJGhTmN1P8U2Ft228B8hGH/view>
- [84] BOGDEVICH, O., ENE, A., CADOCHNIKOV, O., CULIGHIN, E., NICOLAU, E., GRIGORAȘ, M. The study of POPs contaminated sites in Danube river basin of Republic Moldova for risk assessment and remediation actions. In: *Contaminated sites*, 2016. Bratislava, Slovacia: Slovak Environment Agency, 2016, pp. 64-68. ISBN 978-80-89503-54-4. https://ibn.idsi.md/vizualizare_articol/108636
- [85] DA PENHA, F., VANEK, R.-J. Removing the threats of obsolete pesticides in Moldova. In: *Contaminated sites*, 2016. Bratislava, Slovacia: Slovak Environment Agency, 2016, pp. 46-49. ISBN 978-80-89503-54-4.
- [86] DUCA, GH., BOGDEVICH, O., CADOCINICOV, O., PORUBIN, D. The Pollution Spectrum of Old Pesticides Storages in Moldova. In: *Chemistry Journal of Moldova*, 2010, vol. 5(2), pp. 41-46. [Citat 13.05.2021]. Disponibil: http://cjm.ichem.md/sites/default/files/article_files/Duca,%20Bogdevich.pdf
- [87] *Anuarul IES – 2015 „Protecția mediului în Republica Moldova”*. Chișinău: Inspectoratul Ecologic de Stat, 2016. ISBN 9789975518024. [Citat 13.05.2021]. Disponibil: https://ipm.gov.md/upfiles/menu_files/Anuarul%20IES%202015.pdf
- [89] PLESCA, V., BARBARASA, I., CUPCEA, L., MELIAN, R. Inventory of POP pesticides polluted areas in Moldova. In: *International conference Contaminated Sites*, Bratislava, 2013, pp. 75-80. Disponibil: http://contaminated-sites.sazp.sk/sites/contaminated-sites.sazp.sk/files/prilohy/zbornikkomplet_opraveny%281%29.pdf
- [90] CAZAC, V., MIHAILESCU, C., BEJENARU, G., GÂLCĂ, G. *Resursele acvatice ale Republicii Moldova*. Chișinău: Știința, 2007. 248 p. ISBN: 9789975677103.

[91] Programul de monitorizare pentru anul 2024. Agenția de mediu 2023 [Citat 13.02.2024]. Disponibil:

<https://am.gov.md/sites/default/files/document/attachments/Program%20de%20monitorizare%20a%20LRM%2C%202024.pdf>

[92] Legea nr. 277 din 29.11.2018 privind substanțele chimice. In: *Monitorul Oficial*, nr. 49-58 art. 109 din 15.02.2019. [Citat 22.01.2024]. Disponibil:

https://www.legis.md/cautare/getResults?doc_id=144600&lang=ro#

[93] Supravegherea de Stat a sănătății publice în Republica Moldova. Raport național. Chisinau, Ministerul Sănătății, 2022, 141 p., [Citat 13.05.2024]. Disponibil: <https://ansp.md/wp-content/uploads/2023/10/RAPORT-ANUAL-activitatea-ANSP-2022-FINAL-16.10.2023.pdf>

[94] *Anuar Starea calității solurilor pe teritoriul Republicii Moldova în anul 2014*. Chișinău: Serviciul Hidrometeorologic de Stat, 2015. [Citat 13.05.2021]. Disponibil:

https://old.meteo.md/monitor/anuare/2014/anuarsol_2014.pdf

[95] BOGDEVICH, O., ENE, A., TEODOROF, L., CADOCHNIKOV, O., **CULIGHIN, E.**, NICOLAU, E., GRIGORAȘ, M. The study of toxic substances in low Danube region of Republic of Moldova. In: *Achievements and perspectives of modern chemistry*. 9-11 octombrie 2019, Chișinău. Chisinau, Republic of Moldova: Tipografia Academiei de Științe a Moldovei, 2019, p. 46. ISBN 978-9975-62-428-2. https://ibn.idsi.md/vizualizare_articol/86782

[96] BOGDEVICH, O., ENE, A., NICOARA, I., CADOCHNIKOV, O., **CULIGHIN, E.**, NICOLAU, E.. The Characteristic of Sediments Quality of Natural Lakes in Lower Prut Region. In: *MONITOX International Symposium "Deltas and Wetlands"*. 2019. Tulcea, România. p. 44. ISBN 978-606-8896-00-7. https://ibn.idsi.md/vizualizare_articol/99035

[97] CUMANOVA, A., GILCA, G., ORLOVA, N. The Fate of Persistent Organic Pollutants (POPs) in the Environment. In: *Fate Persistent Organic Pollutants in the Environment*, 2008, pp. 161–171, doi: 10.1007/978-1-4020-6642-9_13.

[98] SAPOZHNIKOVA, Y., ZUBCOV, E., ZUBCOV, N., SCHLENK, D. Occurrence of pesticides, polychlorinated biphenyls (PCBs), and heavy metals in sediments from the Dniester River, Moldova. In: *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2005, 49 (4), pp. 439–448, doi: 10.1007/s00244-005-8011-8.

[99] BOGDEVICH, O., ENE, A., CADOCINICOV, O., **CULIGHIN, E.** The analysis of old pesticides and PAHs pollution sources in low Danube region. In: *J. of Int. Sc. Publication: Ecology&Safety*, 2013, 2(2), pp. 233-243, ISSN 1314-8591 <https://www.scientific-publications.net/download/agriculture-and-food-2013-2.pdf>

[100] RASTIMESINA, I., POSTOLACHI, O., CINCILEI, A., TOLOCICHINA, S., STREAPAN, N., MAMALIGA, V. New strategies for bioremediation of soil contaminated by obsolete pesticides in the Republic of Moldova. In: *Oltenia - studii si comunicari stiințele naturii*, 2014, nr. 1(30), pp. 198-201. ISSN 1454-6914 .

[101] NASTASIUC, L., BOGDEVICH, O., OVERCENCO, A., **CULIGHIN, E.**, SIDORENKO, A., VASEASHTA, A. Monitoring water contaminants: A case study for the Republic of Moldova. In:

Polish Journal of Environmental Studies, 2016, nr. 1(25), pp. 221-230. ISSN 1230-1485. DOI: <https://doi.org/10.15244/pjoes/58888>

[102] NEAMTU, M., CIUMASU, I. M., COSTICA, N., COSTICA, M., BOBU, M., NICOARA, M. N., CATRINESCU, C., VAN SLOOTEN, K. B., DE ALENCASTRO, L. F. Chemical, biological, and ecotoxicological assessment of pesticides and persistent organic pollutants in the Bahlui River, Romania. In: *Environmental Science and Pollution Research*, 2009, vol. 16, p. 76-85. <https://doi.org/10.1007/s11356-009-0101-0>.

[103] SERBOV, M., HRYB, O., PYLYPIUK, V. Assessment of the ecological risk of pollution of soil and bottom sediments in the ukrainian Danube region. In: *Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu*, 2021, 2, p. 137 - 144, <https://doi.org/10.33271/nvngu/2021-2/137> .

[104] ZUBCOV, N., ZUBCOV, E., SCHLENK, D. The dynamics of metals in fish from Nistru and Prut rivers (Moldova). In: *Transylvanian Review of Systematical and Ecological Research*, 2008, vol. 6, p. 51-58. <https://www.proquest.com/openview/00ac2cbc1c584e226889075213f1f924/1?pq-origsite=gscholar&cbl=54813>

[105] ZUBCOV, E., ZUBCOV, N. The dynamics of the content and migration of trace metals in aquatic ecosystems of Moldova. In: *E3S Web of Conferences*, 2013, vol. 1, <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20130132009> .

[106] GLIGA, O. Conținutul metalelor grele în componentele mediului din zona de centru a Republicii Moldova. In: *Studia Universitatis Moldaviae*, 2015, nr. 6 (86), pp. 58-67, ISSN 1857-498X.

[107] STRUNGARU, S. A., NICOARA, M., TEODOSIU, C., BALTAG, E., CIOBANU, C., PLAVAN, G. Patterns of toxic metals bioaccumulation in a cross-border freshwater reservoir. In: *Chemosphere*, 2018, vol. 207, pp. 192–202, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.05.079> .

[108] NISI, B., BOGDEVICH, O., NICOARA, I., IZMAILOVA, D., CULIGHIN, E., CADOCINICOV, O., GRIGORAS, M., MOGORICI, C., VASELLI, O. Heavy metal contents in deep aquifers from the Republic of Moldova. In: *18th International Conference on Heavy Metals in the Environment*, 12-15.09.2016, Ghent, Belgium, p. 385-386 <https://openjournals.ugent.be/ichmet/article/71230/galley/195467/view/>

[109] NISI, B., BOGDEVICH, O., VASELLI, O., NICOARA, I., TASSI, F., CULIGHIN, E., MOGORICI, C., JELEAPOV, V., MUSSI, M. Geochemical and isotopic investigations on the thermal and mineral underground waters from the Republic of Moldova. In: *European Geosciences Union General Assembly*, 23-28.04.2017, Vienna, Austria p. 6962. <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/2017EGUGA..19.6962N/abstract>

[110] DIAMANTI, K.S., ALYGIZAKIS, N.A., NIKA, MC. ET AL. Assessment of the chemical pollution status of the Dniester River Basin by wide-scope target and suspect screening using mass spectrometric techniques. In: *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2020, 412, p. 4893–4907. <https://doi.org/10.1007/s00216-020-02648-y>

[111] BOGDEVICH, O., ENE, A., CULIGHIN, E., CADOCINICOV, O., IZMAILOVA, D., NICOLAU, E., GRIGORAS, M. Heavy metal analysis in different environmental samples from

Lower Danube Euroregion. In: *Balkan Workshop on Applied Physics*, Ediția a 16-a, 7-9 iulie 2016, Constanța, România, p. 169. https://ibn.idsi.md/vizualizare_articol/108748

[112] LEAH, T. Assessment of microelements soil pollution with ecological indicators. In: *Chemistry Journal of Moldova*, 2012, 7(1), p. 45-49, DOI: [dx.doi.org/10.19261/cjm.2012.07\(1\).06](https://doi.org/10.19261/cjm.2012.07(1).06)

[113] SANDU, M., TĂRÎȚĂ, A., LOZAN, R., ȚURCAN, S. Indicele de geoacumulare și gradul de poluare cu metale grele a sedimentelor subacvatice din Republica Moldova. In: *Studia Universitatis Moldaviae*, 2018, nr. 1(111), p. 179-187, ISSN 1857-498X

[114] LEAH, T. Effect of fertilizers and irrigation on distribution of mobile forms of Mn, Zn and Cu in typical chernozems of the republic of Moldova. In: *E3S Web of Conferences*, 2013, 1 (04001), <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20130104001> .

[115] FASOLA, R., Conținutul metalelor grele în solurile bazinului râului Cereșnovăț. In: *Studia Universitatis Moldaviae*, 2015, nr. 6(86), p. 103-109, ISSN 1857-498X.

[116] CARSON, R. Silent Spring. [Citat 17.05.2021]. Disponibil: <https://library.uniteddiversity.coop/More Books and Reports/Silent Spring-Rachel Carson-1962.pdf>

[117] TAPIS, V., DRUCIOC, S., JACOT, V., BOGDEVICI, O., BYKOVA, E., KIRILLOVA, T., BURTEV, S., MORARU, L., VASILIEV, I., TARITA, A., MOSANU, E., BREGA, V., **CULIGHIN, E.**, KUZNETSOV, E. Informative Inventory Report of the Republic of Moldova 1990-2019, MADRE/Institute of Chemistry, Chisinau (CEP USM), 2021, 211 p., ISBN: 978-9975-152-02-0

[118] Rodriguez E., McLaughlin, N., Pennock, M., D. *Soil pollution a hidden reality*. Rome: FAO, 2018, 142 pp. Disponibil: <https://openknowledge.fao.org/server/api/core/bitstreams/3f7e6959-db0b-44d3-971e-109bcfe78195/content>

[119] DUCA, GH., LUPASCU, T., NICOLAU, E., **CULIGHIN, E.** *Chimia ecologică și a mediului*, Chisinau, 2018, Biotehdesign, 250 p., ISBN 978-9975-108-51-5.

[120] SU, C., JIANG, L., ZHANG, W. A review on heavy metal contamination in the soil worldwide : Situation, impact and remediation techniques. *Environmental Skeptics and Critics*, 2014, vol. 3(2), pp. 24–38. ISSN 22244263. Disponibil: [www.iaees.org/publications/journals/environsc/articles/2014-3\(2\)/a-review-on-heavy-metal-contamination-in-the-soil-worldwide.pdf](http://www.iaees.org/publications/journals/environsc/articles/2014-3(2)/a-review-on-heavy-metal-contamination-in-the-soil-worldwide.pdf)

[121] Cadmium, ToxFAQsTM. ATSDR. 2021 [Citat 16.05.2021]. Disponibil: <https://wwwn.cdc.gov/TSP/ToxFAQs/ToxFAQsDetails.aspx?faqid=47&toxid=15>

[122] Lead, ToxFAQsTM. ATSDR. 2021 [Citat 16.05.2021]. Disponibil: <https://wwwn.cdc.gov/TSP/ToxFAQs/ToxFAQsDetails.aspx?faqid=93&toxid=22>

[123] Arsenic, ToxFAQsTM. ATSDR. 2021 [Citat 16.05.2021]. Disponibil: <https://wwwn.cdc.gov/TSP/ToxFAQs/ToxFAQsDetails.aspx?faqid=19&toxid=3>

[124] Copper, ToxFAQsTM. ATSDR. 2021 [Citat 16.05.2021]. Disponibil: <https://wwwn.cdc.gov/TSP/ToxFAQs/ToxFAQsDetails.aspx?faqid=205&toxid=37>

- [125] Manganese, ToxFAQsTM. ATSDR. ©2021 [Citat 16.05.2021].Disponibil: <https://www.cdc.gov/TSP/ToxFAQs/ToxFAQsDetails.aspx?faqid=101&toxid=23>
- [126] Mercury, ToxFAQsTM. ATSDR. ©2021 [accesat 16.05.2021]. Disponibil: <https://www.cdc.gov/TSP/ToxFAQs/ToxFAQsDetails.aspx?faqid=113&toxid=24>
- [127] Nickel, ToxFAQsTM. ATSDR. ©2021 [accesat 16.05.2021]. Disponibil: <https://www.cdc.gov/TSP/ToxFAQs/ToxFAQsDetails.aspx?faqid=244&toxid=44>
- [128] DDT, DDE, DDD, ToxFAQsTM. ATSDR. 2021. [Citat 16.05.2021]. Disponibil: <https://www.cdc.gov/TSP/ToxFAQs/ToxFAQsDetails.aspx?faqid=80&toxid=20>
- [129] Hexachlorocyclohexane (HCH), ToxFAQsTM. ATSDR. 2021 [Citat 16.05.2021]. Disponibil: <https://www.cdc.gov/TSP/ToxFAQs/ToxFAQsDetails.aspx?faqid=753&toxid=138>
- [130] Toxic Substances Portal. ATSDR. 2021 [Citat 16.05.2021]. Disponibil: <https://www.cdc.gov/TSP/index.aspx>
- [131] Soil pollution and risk to human health. In: *Global assessment of soil pollution: Report*. Rome: FAO and UNEP, 2021. [Citat 02.03.2024]. <https://doi.org/10.4060/cb4894en>
- [132] Toxicological Profile for DDT, DDE, and DDD. *Agency for Toxic Substances and Disease Registry, United States of America*. 2022. [Citat 16.05.2021]. Disponibil: <https://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp.asp?id=81&tid=20>
- [133] DING, Y., LI, L., WANIA, F., HUANG, H., ZHANG, Y., PENG, B., CHEN, Y., QI, S. Do dissipation and transformation of γ -HCH and p,p'-DDT in soil respond to a proxy for climate change? Insights from a field study on the eastern Tibetan Plateau. In: *Environmental Pollution*, 278, 2021, p. 116824, | <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116824>
- [134] Toxicological profile of alpha-, beta-, gamma-, and delta-Hexachlorocyclohexane (HCH), ToxFAQsTM. ATSDR. 2021 [Citat 16.05.2021]. Disponibil: <https://www.cdc.gov/TSP/ToxFAQs/ToxFAQsDetails.aspx?faqid=753&toxid=138>
- [135] *Dniester Commission*. OSCE, 2021 [Citat 07.05.2021]. Disponibil: <https://dniester-commission.org/en/dniester-river-basin/region/>
- [136] Hotărâre de Guvern nr. 775 din 04.10.2013 cu privire la hotarele districtelor bazinelor și sub bazinelor hidrografice și hărțile speciale în care sunt determinate. In: *Monitorul Oficial*, nr. 222-227 art. 880. [Accesat 07.05.2021]. Disponibil: https://www.legis.md/cautare/getResults?doc_id=62680&lang=ro
- [137] Hotărâre de guvern nr. 814 din 17.10.2017 cu privire la aprobarea Planului de gestionare a districtului bazinului hidrografic Nistru. In: *Monitorul Oficial*, nr. 371-382 art. 942. Disponibil: https://www.legis.md/cautare/getResults?doc_id=102659&lang=ro
- [138] Hotărâre de guvern nr. 955 din 03.10.2018 cu privire la aprobarea Planului de gestionare a districtului bazinului hidrografic Dunărea-Prut și Marea Neagră. In: *Monitorul Oficial*, nr. 448-460 art. 1259. Disponibil: https://www.legis.md/cautare/getResults?doc_id=109895&lang=ro
- [139] Râul Nistru. Agenția „Apele Moldovei. 2021 [Citat 07.05.2021]. Disponibil: <http://www.apemoldovei.gov.md/pageview.php?l=ro&idc=138>

[140] GORBUNENKO, P. Problemele conservării biodiversității cursului medial și inferior al fluviului Nistru, In: *Conferința Internațională Problemele conservării biodiversității cursului medial și inferior al fluviului Nistru*. Chisinau, 1998, 184 p.

[141] ISO 10382:2002 - Soil quality — Determination of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls — Gas-chromatographic method with electron capture detection”. International Organisation for Standardization. 2019 [Citat 22.11.2019]. Disponibil: <https://www.iso.org/standard/32422.html>

[142] ISO 5667-6:2014 - Water quality — Sampling — Part 6: Guidance on sampling of rivers and streams. International Organisation for Standardization. 2019 [Citat 13.04.2019]. Disponibil: <https://www.iso.org/standard/55451.html>

[143] ISO - ISO 11466:1995 - Soil quality — Extraction of trace elements soluble in aqua regia. International Organisation for Standardization. [Citat 17.05.2021]. Disponibil: <https://www.iso.org/standard/19418.html>

[144] EPA Method 3500B. Environmental Protection Agency, ©1996 [accesat 13.03.2023]. Disponibil: <https://archive.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/web/pdf/method%203500b%2c%20revision%202%20-%201996.pdf>

[145] EPA Method 8081B. Environmental Protection Agency, ©1996 [accesat 13.03.2023]. Disponibil: <https://www.epa.gov/hw-sw846/sw-846-test-method-8081b-organochlorine-pesticides-gas-chromatography>

[146] ISO 23646:2022 - Soil quality — Determination of organochlorine pesticides by gas chromatography with mass selective detection (GC-MS) and gas chromatography with electron-capture detection (GC-ECD). International Organisation for Standardization © 2024 [Accesat 13.04.2024]. Disponibil: <https://www.iso.org/standard/76523.html>

[147] ISO 13876:2013 - Soil quality — Determination of polychlorinated biphenyls (PCB) by gas chromatography with mass selective detection (GC-MS) and gas chromatography with electron-capture detection (GC-ECD). International Organisation for Standardization © 2024 [Accesat 13.04.2024]. Disponibil: <https://www.iso.org/standard/54338.html>

[148] DARY, M., CHAMBER-PÉREZ, M. A., PALOMARES, A. J., PAJUELO, E. In situ phytostabilisation of heavy metal polluted soils using *Lupinus luteus* inoculated with metal resistant plant-growth promoting rhizobacteria. In: *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 177 (1–3), pp. 323–330, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.035>

[149] PeroxyChem Evonik: Daramend® Anaerobic Bioremediation Reagent. [Citat 22.01.2024]. Disponibil: <https://environmental.fmc.com/markets/environment/soil-and-groundwater/products/daramend-reagent>

[150] “Порошок залізний в Запоріжжі від компанії "ТОВ ‘ТВП ‘БОНУСТРЕЙД’”. ©2023. [Accesat 27.03.2023]. Disponibil: <https://bonustrade.com.ua/ua/g17152219-poroshok-zheleznyj>

[151] POSTOLACHI, O., RASTIMEȘINA, I., VORONA, V., NICOLAU, E., CULIGHIN, E., BOGDEVICH, O. Dynamics of microbial population in the soil during bioremediation. In: *Analele*

Universității din Oradea, Fascicula Biologie, 2023, 30(2), pp. 180-186, ISSN: 1224-5119, <https://www.bioresearch.ro/2023-2/180-186-AUOFB.30.2.2023-POSTOLACHI.O.-Dynamics.of.microbial.population.pdf>

[152] **CULIGHIN, E.** Studiul pericolului de poluare a solurilor cu substanțe organice toxice în bazinul r. Nistru. In: *Tendințe contemporane ale dezvoltării științei: viziuni ale tinerilor cercetători*. Ediția 3, Chișinău, Republica Moldova, 10 martie 2014, p. 21. ISBN 978-9975-4257-2-8. https://ibn.idsi.md/vizualizare_articol/71777

[153] **BOGDEVICH, O., CADOCHNIKOV, O., CULIGHIN, E., NICOLAU, E., GRIGORAȘ, M.** Study of POPs contaminated site for environmental risk assessment and remediation in Moldova. In: *6th International Conference Ecological and environmental chemistry*. Chisinau, Republic of Moldova, March 2-3, 2017, p. 151. https://ibn.idsi.md/vizualizare_articol/73923

[154] **ZHANG, F., HE, J., YAO, Y. ET AL.** Spatial and seasonal variations of pesticide contamination in agricultural soils and crops sample from an intensive horticulture area of Hohhot, North-West China. In: *Environmental Monitoring and Assessment*, 2013, 185, p. 6893–6908. <https://doi.org/10.1007/s10661-013-3073-y>

[155] **LI, Y., ZHULIDOV, A.V., ROBARTS, R.D. ET AL.** Hexachlorocyclohexane Use in the Former Soviet Union. In: *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2016, 48, p. 10–15. <https://doi.org/10.1007/s00244-004-0047-7>

[156] **ZHANG, C., LIU, L., MA, Y., LI, F.** Using Isomeric and Metabolic Ratios of DDT to Identify the Sources and Fate of DDT in Chinese Agricultural Topsoil. In: *Environ Sci Technol*, vol. 52, no. 4, pp. 1990–1996, 2018, doi: 10.1021/acs.est.7b05877

[157] **AGAPKINA, G.I., BRODSKIY, E.S., SHELEPCHIKOV, A.A. et al.** Transformation and form of dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT) applied to Moscow soils. In: *Moscow Univ. Soil Sci. Bull*, 2017, 72, p. 125–131, <https://doi.org/10.3103/S0147687417030024>

[158] **BALDURSDÓTTIR, V.** Occurrence of different persistent organic pollutants in Atlantic cod (*Gadus morhua* L.) in Icelandic waters. PhD thesis, University of Akureyri, 2011. [Citat 21.01.2024].

Disponibil: <https://skemman.is/bitstream/1946/9047/1/Occurrence%20of%20different%20POPs%20in%20Atlantic%20cod.pdf>

[159] **CULIGHIN, E.** Organochlorine pesticides residues in soil of Soroca district, Republic of Moldova. In: *Chemistry Journal of Moldova*. 2020, nr. 1(15), pp. 41-50. ISSN 1857-1727. DOI: <https://doi.org/10.19261/cjm.2020.672>

[160] **SSEBUGERE, P., WASSWA, J., MBABAZI, J., NYANZI, S. A., KIREMIRE, B. T., MARCO, J. A. M.** Organochlorine pesticides in soils from south-western Uganda. In: *Chemosphere*, 2010, 78 (10), pp. 1250–1255, <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.112094>

[161] **BECKER, S., HALSALL, C. J., TYCH, W., KALLENBORN, R., SCHLABACH, M., AND MANØ, S.** Changing sources and environmental factors reduce the rates of decline of organochlorine pesticides in the Arctic atmosphere. In: *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 4033–4044, <https://doi.org/10.5194/acp-12-4033-2012> .

[162] ATSDR and Agency for Toxic Substances and Disease Registry, “Toxicological profile for alpha-, beta-, gamma-, and Delta-Hexachlorocyclohexane,” no. August, p. 377, 2005.

[163] DA, C., LIU, G., SUN, R., YUAN, Z., TANG, Q., LIU, H. Sources and risk assessment of organochlorine pesticides in surface soils from the nature reserve of the Yellow River Delta, China. In: *Soil Science Society of America Journal*, vol. 78, no. 3, pp. 779–786, 2014, doi: 10.2136/sssaj2013.12.0547.

[164] Hotărâre de guvern nr. 1157 din 13.10.2008 cu privire la aprobarea Reglementării tehnice “Măsurile de protecție a solului în cadrul practicilor agricole”. In: *Monitorul Oficial*, nr. 193-194, art. 1195. [Citat 08.05.2021]. Disponibil:

https://www.legis.md/cautare/getResults?doc_id=114245&lang=ro

[165] CAI L., XU, Z., REN, M., GUO, Q., HU, X., HU, G., WAN, H., PENG, P. Source identification of eight hazardous heavy metals in agricultural soils of Huizhou, Guangdong Province, China. In: *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2012, 78, pp. 2–8, <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2011.07.004>

[166] “Nistrul de Jos – Zona Ramsar ‘Nistrul de Jos. [Citat 15.06.2021]. Disponibil: <https://lower-dniester.org/lower-dniester/>

[167] UNECE. Transboundary Diagnostic Study For The Dniester River. 2005. [Citat 15.06.2021]. Disponibil: <https://www.osce.org/files/f/documents/4/8/104057.pdf>

[168] **CULIGHIN, E.**, BOGDEVICI, O., LUPAȘCU, T. Changes over time in persistent organic pollutants concentrations in soils in Lower Dniester Region, Republic of Moldova. In: *Ecological chemistry ensures a healthy environment*. 16 septembrie 2022, Chisinau. Chișinău: Institute of Chemistry, 2022, p. 23. DOI: <https://doi.org/10.19261/enece.2022.ab14>

[169] WU, Z., YE, X., LIU, H., ZHANG, H., LIU, Z., GUO, M., LI, Q., LI, J. Interactions between adsorbents and adsorbates in aqueous solutions. In: *Pure and Applied Chemistry*, 2020, 92 (10), pp. 1655-1662. <https://doi.org/10.1515/pac-2019-1110> .

[170] HOOGEVEEN, N. G., COHEN STUART, M. A., FLEER, G. J. Polyelectrolyte Adsorption on Oxides: I. Kinetics and Adsorbed Amounts. In: *Journal of Colloid and Interface Science*, 1996, 182 (1), pp. 133–145, <https://doi.org/10.1006/jcis.1996.0444>

[171] PAIK, W. K., S. EU, K. LEE, S. CHON, AND M. KIM, Electrochemical Reactions in Adsorption of Organosulfur Molecules on Gold and Silver: Potential Dependent Adsorption, In: *Langmuir*, 2000, 16 (26), pp. 10198–10205, <https://doi.org/10.1021/la000421u>

[172] ZHAO, J., WANG, S., ZHANG, L., WANG, C., ZHANG, B. Kinetic, Isotherm, and Thermodynamic Studies for Ag(I) Adsorption Using Carboxymethyl Functionalized Poly(glycidyl methacrylate), In: *Polymers*. 2018, 10 (10), p. 1090-1110, <https://doi.org/10.3390/polym10101090>

[173] KRISHNAN, V., DHWARAK, B. V. J., NITHYANANDAN, N., RAJAKUMAR, I. P. T. Activated Carbon, Lithium Hydroxide, Calcium Hydroxide Scrubber for Carbon-Di-Oxide Capture from Exhausts of Vehicles. In: *Applied Mechanics and Materials*, 2015, 812, pp. 64-69.

[174] WHITE, J. C. Optimizing Planting Density for p,p'-DDE Phytoextraction by Cucurbita pepo. In: *Environmental Engineering Science*, 2009, 26 (2), pp. 369–376, <https://doi.org/10.1089/ees.2007.0347>

[175] YATES, R.E., ARKLES, M. E., HARWOOD, A. D. Does Activated Carbon Used for Soil Remediation Impact *Eisenia fetida*? In: *Environmental Toxicology and Chemistry*. 2023, 42 (6), p. 1420-1430. <https://doi.org/10.1002/etc.5622>

[176] YANG, X., WAN, Y., ZHENG, Y., HE, F., YU, Z., HUANG, J., WANG, H., OK, Y. S., JIANG, Y., GAO, B. Surface functional groups of carbon-based adsorbents and their roles in the removal of heavy metals from aqueous solutions: A critical review. In: *Chem Eng J*, 2019, vol. 366, p. 608-645, doi: 10.1016/J.CEJ.2019.02.119 .

[177] WANG, R., LIANG, R., DAI, T., CHEN, J., SHUAI, X., LIU, C. Pectin-based adsorbents for heavy metal ions: A review. In: *Trends in Food Science&Technology*, 2019, vol. 91, pp. 319–329, <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2019.07.033>

[178] LESSA, E. F., MEDINA, A. L., RIBEIRO, A. S., FAJARDO, A. R. Removal of multi-metals from water using reusable pectin/cellulose microfibers composite beads. In: *Arabian Journal of Chemistry*, 2020, vol. 13 (1), pp. 709–720, <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.07.011>

[179] LUPAȘCU, T., PETUHOV, O., **CULIGHIN, E.**, MITINA, T., RUSU, M., ROTARU, A. The influence of surface chemistry upon the textural, thermal and sorption properties of apple-pectin adsorbent materials. In: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2023, 145, p. 4573-4587, <https://doi.org/10.1007/s10973-022-11465-7>

ANEXE

Anexa A1.1. Valori de referință pentru sol în câteva țări din lume (metale și unii compuși organici)

Indicator	Țările de Jos	Canada				SUA		România	Ucraina	Republica Moldova		Federația Rusă	Uniunea Austriei	Germania			
		Concentrații de referință	Agricultură	Rezidențial/p-arcuri	Comercial	Industrial	Rezidențial	Industrial/comercial	Valori normale	Sol	Terenuri diverse	Terenuri agricole	Soluri	Valori de investigare ecologică	Teren de joacă	Rezidențial	Parcuri și recreere
Metale	mg/kg																
As	29	12	12	12	12	10	10	5	2	2		2	20	25	50	125	140
Cd	0.8	1.4	10	22	20	34	1000	1			3	3	10	20	50	60	
Cr	100	64	64	87	87			30	6*	6*			200	400	1000	1000	
Cu	36	63	63	91	91	2500	76000	20		3*	140	3*	100				
Hg	0.3	6.6	6.6	24	50	20	610	0.1	2.1	2.1	1.5	2.1	1	10	20	50	80
Mo	0.5	5	10	40	40			2					40				
Ni	35	45	45	89	89	1400	7500	20		4*	75	4*	60	70	140	350	900
Pb	85	70	140	260	600	400	1000	20	20	32/6*	300	32/6*	600	200	400	1000	2000
Zn	140	250	250	410	410	20000	61000	100		23*	300	23*	200				
Compuși organici	mg/kg																
Naftalen		0.013	0.013	0.013	0.013	1000	2500	<0.02					5				
Antracen		2.5	2.5	32	32	1000	2500	<0.05					10				
Fenantren		0.046	0.046	0.046	0.046	1000	2500	<0.05					10				
Fluoranten		50	50	180	180	1000	2500	<0.02					10				
Benzo(a)antracen		0.1	1	10	10	1	7.8	<0.02									
Benzo(a)piren		20	20	72	72	1	1	<0.02	0.02	0.02		0.02	1	2	4	10	12
Benzo(k)fluoranten		0.1	1	10	10												

Indicator	Țările de Jos	Canada				SUA		România	Ucraina	Republica Moldova	Federația Rusă	Uniunea Australiei	Germania					
		Concentrații de referință	Agricultură	Rezidențial/parcuri	Comercial	Industrial	Rezidențial	Industrial/comercial	Valori normale	Sol	Terenuri diverse	Terenuri agricole	Soluri	Valori de investigare ecologică	Teren de joacă	Rezidențial	Parcuri și recreere	Industrial și comercial
indeno(1,2,3-cd)piren		0.1	1	10	10			<0.02										
ΣDDT		0.7	0.7	12	12			<0.15	1	0.1			1					
DDT								<0.05					0.5	40	80	200		
DDE								<0.05					0.5					
DDD								<0.05					0.5					
aldrina		-	-	-	-									2	4	10		
dieldrina						0.038	0.36						0.2					
endrina						20	610											
ΣHCH		0.01						<0.005	1	0.1				5	10	25	400	
a-HCH								<0.002										
b-HCH								<0.001										
g-HCH						20	610	<0.001	1	0.1								
clordan						0.49	2.2						0.5					
endosulfan																		
heptaclor						0.14	1.3			0.05			-					
heptaclor-epoxid						0.067	0.63						0.5					

Anexa A1.2. Valori de referință pentru apă în câteva țări din lume (metale), μg/L

Țara	Tipul	As	Ba	B	Be	Cd	Cr	Co	Cu	Fe	Hg	Mo
Austria	Apă potabilă	24	-	-	-	1.5	8.5	-	8.8		0.07	-
Bulgaria	Apă potabilă	10	-	1	-	5	50	-	2	200	1	-
Germania	Apă de suprafață	-	-	-	-	1.5	-	-	-	-	0.07	-
	transnațional	-	-			1.5	-	-	-	-	0.07	
Ungaria	Apă potabilă	10	-	1	-	5	50	-	2000	-	1	-
Republica Moldova	Apă potabilă	10	-	500	-	3	50	-	1000	300	1	-
	Apă de suprafață	-	-	-	-	5	-		100	1000	2	
România	Apă potabilă	10	-	1000	-	5	50	-	100	200	1	-
	Apă de suprafață	7.2	200	1000	0.05	1	2.5	0.7	100	2000	1	3.6
Ucraina	Apă potabilă	10	-	500	0.2	1	50	100	1000	200*	0.5	70
	Apă de suprafață	-	-	-	-	0.45	-	-	-	-	0.07	-
WHO	Apă potabilă	10	1300	2400	-	3	50	-	2000	-	6	-
Rusia	Apă potabilă	10	700	500	0.2	1	50	100	1000	300	0.5	70
Uniunea Australiei	Apă de suprafață	24	-	-	-	0.2	-	-	1.4	-	0.06	-
	Apă potabilă	10	2000	4000	60	2	50		2000	300	1	50
Canada	Apă de suprafață	5	-	1500	-	7.7	-	-	2	300	0.026	73
SUA	Apă de suprafață	4	-	-	4	6	-	-	48	-	0.4	-
	Apă subterană	50	1000	-	4	5	50		1300	-	2	-
Republica Populară Chineză	Apă de suprafață clasa I	50	-	-	-	1	10*	-	10	300*	0.05	-
	Apă de suprafață clasa V	100	-	-	-	10	100*	-	1000	1000*	1	-

Anexa A1.2. Valori de referință pentru apă în câteva țări din lume (metale) - continuare

Țara	Tipul	Mn	Ni	Pb	Sb	Se	Sn	Sr	Tl	V	Zn	U	Te
Austria	Apă potabilă	-	34	14	-	5.3	-	-	-	-	52	-	-
Bulgaria	Apă potabilă	50	20	14	5	10	10	-	-	-	4000	40	-
Germania	Apă de suprafață	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	transnațional	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ungaria	Apă potabilă	50	20	14	5	10	10	-	-	-	-	-	-
Republica Moldova	Apă potabilă	50	20	10	5	10	-	-	-	-	3000	-	-
	Apă de suprafață	2000	100	50	-	-	-	-	-	-	400	-	-
România	Apă potabilă	50	20	10	5	10	-	-	-	-	5000	-	-
	Apă de suprafață	1000	100	50	-	10	2.2	-	2	1.2	1000	-	-
Ucraina	Apă potabilă	50	20	10	5	10	-	7000	-	-	1000	-	-
	Apă de suprafață	-	34	14	-	-	-	-	-	-	-	-	-
WHO	Apă potabilă	-	70	10	20	40	-	-	-	-	-	-	-
Rusia, mg/l	Apă potabilă	100	20	10	5	10	-	-	0.1	100	5000	-	-
Uniunea Australiei	Apă de suprafață	1900	11	3.4	-	5	-	-	-	-	8	-	-
	Apă potabilă	500	20	10	3	10	-	-	-	-	-	17	-
Canada	Apă de suprafață	200	25	1	-	1	-	-	-	-	-	-	-
SUA	Apă de suprafață	-	880	13	86000	50	-	-	63	-	123	-	-
	Apă subterană	-	100	15	6	50	-	-	5	50	5000	-	-
China	Apă de suprafață clasa I	100	-	10	-	-	-	-	-	-	50	-	-
	Apă de suprafață clasa V	1000	-	100	-	10	-	-	-	-	2000	-	-

Anexa A1.3. Valori de referință pentru apă în câteva țări din lume (compuși organici) - selectiv

Țara	Tipul	Aldrin	Atrazin	Benzo(a)piren	Clordan	DDT și compuși de	p,p-DDT	Dieldrin	Endrin	Endosulfan	HCH	Heptaclor	Lindan (g-HCH)	Naftalen	Pesticide (total)	HAP	benzo(b)fluoranten	benzo(k)fluoranten	benzo(g,h,i)p erilen	indeno(1,2,3-c,d)piren	Fluoranten
Austria	Apă potabilă	0.01	0.6	0.05	0.002	0.025	0.01	0.01	0.01	0.005	0.02	0.004	-	2.4	-	-	0.03	0.03	0.002	0.002	-
Bulgaria	Apă potabilă	-	-	0.01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.1	-	-	-	-	-
Germania	Apă de suprafață	-	2	0.1	-	-	-	-	-	0.01	0.04	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1
	transnațional	-	2	0.1	-	-	-	-	-	0.004	0.02	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1
Ungaria	Apă potabilă	-	-	0.01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.1	0.1	-	-	-	-	-
Republica Moldova	Apă potabilă	-	-	0.01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.5	0.1	-	-	-	-	-
	Apă de suprafață	0.03	2	0.1	-	0.075	0.03	-	-	0.01	0.04	-	-	7.2	-	-	0.09	0.006	0.09	0.006	1
România	Apă potabilă	-	-	0.01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.5	0.1	-	-	-	-	-
	Apă de suprafață	0.01	0.34	0.05	0.003	0.025	0.01	0.01	0.005	0.00002	0.042	0.0002	0.02	2.4	-	-	0.025	0.025	0.025	-	0.09
Ucraina	Apă potabilă	-	-	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.5	-	-	-	-	-	-
	Apă de suprafață	-	2	0.27	-	0.025*	0.01*	0.005*	-	0.01	-	0.0003	0.04	13.0	-	-	0.017	0.017	0.0082	-	0.12
WHO	Apă potabilă	0.03	100	0.7	0.2	1	-	-	0.6	-	-	-	2	-	-	-	-	-	-	-	-
Rusia, mg/l	Apă potabilă	-	-	0.01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-	-
Uniunea Australiei	Apă de suprafață	-	-	-	0.03	0.006	-	-	0.01	0.03	-	0.01	0.2	16	-	-	-	-	-	-	-
	Apă potabilă	0.3*	20	0.1	2	-	9	-	-	20	-	0.3	10	-	-	-	-	-	-	-	-
Canada	Apă de suprafață	0.004	1.8	0.015	0.006	0.001	-	0.004	0.0023	0.003	0.01	0.01	-	1.1	-	-	-	-	-	-	0.04
SUA	Apă de suprafață	-	-	0.3	0.3	-	-	0.1	0.1	-	-	0.05	-	-	-	-	0.3	0.3	-	-	3700
	Apă subterană	-	3	0.2	0.3	-	-	0.002	-	-	-	0.4	0.2	280	-	-	0.08	0.5	-	-	280
China	Apă de suprafață clasa I	-	-	2.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Anexa A2. Lista localităților din districtul bazinului hidrografic Nistru

Nr. D/o	Denumirea Raionului	Denumirea Localității (Comunei, Orașului)
1.	Mun. Chișinău (19)	Mun. Chisinau, Or. Singera, Or. Durlești, Or. Vatra, S. Condrita, Ghidighici, Or. Codru, Or. Vadul Lui Voda, Bubuieci, Cruzești, Tohatin, Colonița, Or. Cricova, S. Ciorescu, S. Grătiești, S. Budești, Stăuceni, Băcioi, S. Trușeni
2.	Mun. Bălți (3)	Mun. Bălți, S. Elizaveta, S. Sadovoe
3.	R. Anenii Noi (26)	S. Varnița, Or. Anenii Noi, S. Botnărești, Bulboaca, Calfa, Chetrosu, S. Chirca, Ciobanovca, Cobusca Noua, Cobusca Veche, Delacău, Floreni, Geamăna, S. Gura Bicului, S. Hârbovăț, Maximovca, S. Mereni, S. Merenii Noi, Puhăceni, Roșcani, Speia, Șerpeni, S. Telița, Tănțăreni, Ochiul Roșu, Zolotievca
4.	R. Călărași (28)	Or. Călărași, Bahmut, Bravicea, Buda, Căbăiești, Dereneu, Frumoasa, Hirova, S. Hârjauca, Hoginesti, Horodiște, Meleşeni, Nișcani, Onișcani, Păulești, Pitușca, Pârjolteni, Răciula, Rădeni, Sadova, Săseni, Sipoteni, Temeleuți, Tuzara, Peticeni, Țibirica, Vălcineț, Vărzăreștii Noi
5.	R. Căușeni (22)	Or. Căinari, S. Cărnățenii Noi, S. Coșcalia, Pervomaisc, Or. Căușeni, Baccealia, Chircăiești, Cărnățeni, Fârlădeni, S. Gâsca, Griorievca, Hagimus, Opaci, S. Plopi-Știubei, Sălcuța, S. Tănătari, Tănătarii Noi, Ursoaia, Zaim, Chițcani, Copanca, Grădinița
6.	R. Criuleni (25)	Or. Criuleni, Bălăbănești, Bălțata, Boșcana, Cimișeni, Corjova, Coșernița, Cruglic, Dolinnoe, Drăslăceni, Magdacești, Dubăsarii Vechi, Hirtopul Mare, Hrușova, Ișnovăț, Izbiște, Jevreni, Mașcăuți, Miclești, Onițcani, Pașcani, Răculești, Riscova, Slobozia-Dușca, Zăicana
7.	R. Dondușeni (22)	Or. Dondușeni, Arionestii, Baraboi, Briceni, Cernoleuca, Climăuți, Corbu, Crișcăuți, s. Dondușeni, Elizavetovca, Frasin, Horodiște, Moșana, Pivniceni, Plop, Pocrovca, Rediul Mare, Scăieni, Sudarca, Teleșeuca, Târnova, S. Țaul
8.	R. Drochia (28)	S. Fântânița, Maramonovca, Mindic, Or. Drochia, Antoneuca, Baroncea, Chetrosu, Cotova, Dominteni, s. Drochia, Gribova, Hăsnășenii Mari, Hăsnășenii Noi, Miciurin, S. Moara De Piatra, Nicoreni, S. Ochiul Alb, Palanca, Pervomaiscoe, Petreni, Popeștii De Jos, Popeștii De Sus, Sofia, S. Salvirii Vechi, S. Suri, Țarigrad, Zgurița, Pelinia
9.	R. Dubăsari (11)	S. Cocieri, S. Corjova, S. Coșnița, S. Doroțcaia, S. Holercani, S. Marcăuți, S. Molovata, S. Molovata Noua, S. Oxentea, S. Pirita, S. Ustia
10.	R. Edinet (1)	S. Chetroșica Noua
11.	R. Fălești (8)	S. Glinjeni, S. Hiliuți, S. Mărăndeni, S. Natalievca, S. Pietrosu, S. Pârlita, S. Pompa, S. Răuțel
12.	R. Florești (42)	Cuhureștii De Jos, Cuhureștii De Sus, Cunicea, Japca, Năpadova, Sănătăuca, Temeleuți, S. Târgul-Vertiujeni, Văscăuți, Vertiujeni, Zăluceni, Or. Florești, Or. Ghindești, Or. Mărculești, Alexeevca, Băhrinești, Cașunca, Cernita, Ciripcău, Ciutulești, Coșernița, Domulgeni, Frumușica, Ghindești, S. Gura Camencii, S. Gura Căinarului, Iliciovca, Izvoare, Lunga, Mărculești, Nicolaevca, Prajila, Prodănești, Putinești, Răduleni Vechi, Roșietici, Sevirova, Ștefănești, Trifănești, Vărvăreuca, Fundurii Vechi, S. Sturzovca
13.	R. Ialoveni (25)	Cărbuna, S. Cigârleni, Gangura, Răzeni, Vărativ, Or. Ialoveni, Bardar, Costești, Dănceni, Hansca, Horești, Horodca, Malcoci, S. Mileștii Mici, S. Molești, Nimoreni, Pojăreni, Puhoi, Ruseștii Noi, Sociteni, Suruceni, S. Țipala, Ulmu, Văsieni, S. Zâmbreni

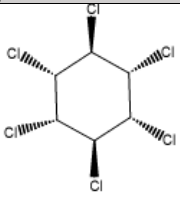
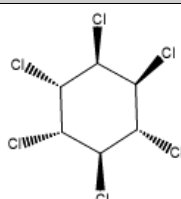
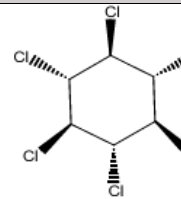
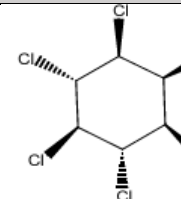
Nr. D/o	Denumirea Raionului	Denumirea Localității (Comunei, Orașului)
14.	R. Nisporeni (1)	S. Ciorești
15.	R. Ocnița (13)	Or. Ocnița, Or. Frunza, Or. Otaci, S. Bârnova, Calarașovca, S. Gribova, Lencăuți, Lipnic, Mereșeuca, Naslavcea, Sauca, Unguri, Vălcineț
16.	R. Orhei (38)	Or. Orhei, Berezlogi, Biești, S. Bolohani, Brăviceni, Bulăiești, S. Mirzesti, Chiperceni, S. Ciocâteni, Clișova, Crihana, Cucuruzeni, Donici, Ghetlova, Isacova, Neculăieuca, Ivancea, S. Jora De Mijloc, Mălăiești, Mitoc, Morozeni, Pelivan, Perescina, Piatra, Podgoreni, Pohorniceni, Pohrebeni, S. Puținței, Seliște, Step-Soci, Susleni, Teleșeu, Sămănanca, Trebujeni, Vaticii, Vâșcăuți, Zorile, Zahoreni
17.	R. Rezina (25)	Or. Rezina, Bușăuca, Cinișeuți, S. Cogâlniceni, Cuizăuca, Echimăuți, Ghiduleni, Gordinești, Horodiște, Ignăței, Lalova, Mateuți, Meseni, Mincenii De Jos, S. Otac, Păpăuți, S. Lipceni, Peciște, Pereni, Pripiceni-Răzeși, Saharna Noua, S. Sârcova, Solonceni, Trifești, Țareuca
18.	R. Rîșcani (11)	Or. Rîșcani, Aluniș, Corlăteni, Grinăuți, Mihăileni, Răcăria, Recea, Singureni, Șumna, Vasileuți, S. Nihoreni
19.	R. Sîngerei (26)	Or. Sîngerei, Or. Biruința, Alexăndreni, Bălășești, Biliceni Noi, Biliceni Vechi, Bursuceni, Chișcăreni, Ciuciuieni, Copăceni, S. Grigoraș, Coșcodeni, Cotiușeni Mici, Cubolta, Dobrogea Veche, Drăgănești, Dumbrăvița, S. Heciul Nou, Iezărenii Vechi, Izvoare, Pepeni, Prepelița, Rădoaia, Sîngerei Noi, S. Taura Veche, Țambula
20.	R. Soroca (34)	Nimereuca, S. Rudi, Tătăraș Veche, S. Visoca, Or. Soroca, Bădiceni, Băxani, Bulboci, Căinari Vechi, Cosăuți, Cremenciug, Oclanda, Dărcăuți, Dubna, Egoreni, Holoșnița, Hristici, Iarova, Ocolina, Parcani, Pârlita, Racovăț, Redi-Cereșnovăț, Regina Maria, Rublenița, Schineni, Vărăncău, Stoicani, Șeptelici, Șolcani, Vasilcău, Trifăuți, Vădeni, Volovița, Zastâncă
21.	R. Strășeni (27)	Dolna, Micleușeni, Or. Strășeni, Or. Bucovăț, Căpriana, Chiriana, Codreanca, Cojușna, Gălești, Ghelăuza, Greblești, Lozova, Micăuți, Negrești, Onești, Pânășești, Rădeni, Romanesti, S. Recea, Roșcani, Scoreni, Sireți, Tătărești, Tiganesti, Voinova, Vorniceni, Zubrești
22.	R. Șoldănești (23)	Or. Șoldănești, Alcedar, Chipeșca, Climăuții De Jos, S. Cobilea, Cotiușeni Mari, Cușmirca, Fuzăuca, Găuzeni, Hligeni, Mihuleni, Olișcani, S. Parcani, Pohoarna, S. Poiana, Râșpopeni, Dobrușa, Rogojeni, Salcia, Sămășcani, Șestaci, Șipca, Vadul-Rașcov
23.	R. Ștefan Voda (9)	S. Cioburciu, S. Crocmaz, S. Olănești, S. Palanca, S. Popeasca, S. Purcari, Răscăieți, Talmaza, Tudora
24.	R. Telenești (31)	Or. Telenești, Bănești, Bogzești, S. Brânzenii Noi, S. Budai, Căzănești, Chiștelnița, Chițcanii Vechi, Ciulucani, Cislă, Codrul Nou, Coropceni, Crăsnășeni, Ghiliceni, Hirișeni, Inești, Leușeni, S. Mândrești, Negureni, Nucăreni, Ordășei, Pistruieni, Ratuș, Sărătenii Vechi, Scorțeni, Suhuluceni, S. Târșitei, S. Tântăreni, Văsieni, Verejeni, Zgârdești
25.	R. Ungheni (7)	S. Boghenii Noi, Condrătești, Cornova, S. Hircesti, Măgurele, Năpădeni, Sinești

Anexa A3. Tabelul A3.1. Evaluarea parametrilor metrologici ai metodelor de încercare (validare/verificare)

DN pe metodă	Matrice	Analit	Parametrii metrologici determinați			
			LOD	LOQ	Interval de calibrare	U extinsă
SM GOST R 51309:2006 electrotermic	Apă	Seleniu	1,3 µg/L	4,3 µg/L	2,0-100,0 µg/L	0,0285
		Arsen	1,5 µg/L	4,95 µg/L	5,0-50,0 µg/L	0,033
		Cupru	1,68 µg/L	5,6 µg/L	2,0-20,0 µg/L	0,0191
		Mangan	0,7 µg/L	2,1 µg/L	1,0-20,0 µg/L	0,0194
		Cadmiu	0,03 µg/L	0,15 µg/L	0,2-10,0 µg/L	0,0191
		Plumb	0,83 µg/L	2,5 µg/L	2,0-50,0 µg/L	0,0191
		Nichel	1,19 µg/L	3,6 µg/L	4,0-50,0 µg/L	0,0194
SM ISO 9174:2014 electrotermic		Crom	0,86 µg/l	2,86 µg/l	1,0-20,0 µg/l	0,078
SM SR ISO 8288:2006 flacăra		Cupru	0,03 mg/L	0,09 mg/L	0,1-2,0 mg/L	0,0194
		Zinc	0,08 mg/L	0,26 mg/L	0,2-12,0 mg/L	0,0194
		Fier	0,061 mg/L	0,18 mg/L	0,2-2 mg/L	0,0194
GOST 23950-88		Stronțiu	0,81 mg/l	2,7 mg/l	1,0-10,0 mg/l	0,0194
SM SR ISO 11047:2006 flacăra	Sol	Cadmiu	0,1 mg/L	0,4 mg/L	0,4-2,0 mg/L	0,1047
		Cupru	0,1 mg/L	0,4 mg/L	1,0-8,0 mg/L	0,056
		Nichel	0,4 mg/L	1,2 mg/L	1,0-8,0 mg/L	0,0875
		Fier	0,145 mg/L	0,483 mg/L	1,0-10,0 mg/L	0,1106
		Plumb	0,21 mg/L	0,64 mg/L	1,0-8,0 mg/L	0,141
		Mangan	0,1 mg/L	0,47 mg/L	0,4-8,0 mg/L	0,1403
		Zinc	0,07 mg/L	0,2 mg/L	0,1-5,0 mg/L	
SM SR ISO 11047:2006 electrotermic		Cadmiu	0,03 µg/L	0,15 µg/L	0,2-6,0 µg/L	0,1031
		Nichel	4,3 µg/L	14,19 µg/L	20,0-80,0 µg/L	0,0881
		Plumb	4,8 µg/L	16,1 µg/L	20,0-80,0 µg/L	0,01607
		Mangan	0,73 µg/L	2,43 µg/L	1,0-50,0 µg/L	0,1406
SM GOST R 51209:2006, SM SR EN ISO 6468:2007	Apă	α HCH	0,002 µg/L	0,007 µg/L	0,05-0,5 µg/L	0,071
		β-HCH	0,0015 µg/L	0,005 µg/L	0,2 – 2,0 µg/L	0,0718
		γ-HCH	0,0012 µg/L	0,004 µg/L	0,05 - 0,5 µg/L	0,0709
		Heptaclor	0,0025 µg/L	0,008 µg/L	0,15 - 1,5 µg/L	0,071

DN pe metodă	Matrice	Analit	Parametrii metrologici determinați			
			LOD	LOQ	Interval de calibrare	U extinsă
		Aldrin	0,0018 μg/L	0,006 μg/L	0,1- 1,0 μg/L	0,0708
		Heptaclor epoxid izomer B	0,016 μg/L	0,047 μg/L	0,02-0,16 μg/L	0,0708
		endrin	0,004 μg/L	0,013 μg/L	0,4-4,0 μg/L	0,0709
		2,4-DDD	0,045 μg/L	0,15 μg/L	0,38-3,8 μg/L	0,0708
		4,4-DDD	0,0035 μg/L	0,012 μg/L	0,4-4,0 μg/L	0,0710
		2,4-DDT	0,0042 μg/L	0,014 μg/L	0,5- 5,0 μg/L	0,0711
		4,4-DDT	0,005 μg/L	0,015 μg/L	0,4-4,0 μg/L	0,0712
SM SR EN ISO 16468:2014; GOST 30349-96 SM SR ISO 10382:2012.	Soluri, roci, plante	α HCH	0,003 μg/kg	0,008 μg/kg	0,005 - 0,05 μg/kg	0,0710
		β-HCH	0,014 μg/kg	0,041 μg/kg	0,013 - 0,2 μg/kg	0,0718
		γ-HCH	0,004 μg/kg	0,012 μg/kg	0,005 - 0,05 μg/kg	0,0709
		Heptaclor	0,003 μg/kg	0,009 μg/kg	0,005 - 0,05 μg/kg	0,071
		Aldrin	0,012 μg/kg	0,037 μg/kg	0,015 - 0,10 μg/kg	0,0708
		Heptaclor epoxid izomer B	0,016 μg/kg	0,047 μg/kg	0,02-0,16 μg/kg	0,0708
		4,4-DDE	0,014 μg/kg	0,042 μg/kg	0,025-0,4 μg/kg	0,0707
		endrin	0,043 μg/kg	0,13 μg/kg	0,045-0,4 μg/kg	0,0709
		2,4-DDD	0,025 μg/kg	0,077 μg/kg	0,025-0,38 μg/kg	0,0708
		4,4-DDD	0,014 μg/kg	0,041 μg/kg	0,028- 0,45 μg/kg	0,0710
		2,4-DDT	0,021 μg/kg	0,065 μg/kg	0,025-0,52 μg/kg	0,0711
		4,4-DDT	0,016 μg/kg	0,047 μg/kg	0,02-0,16 μg/kg	0,0712

Anexa A3. Tabelul A3.2. proprietățile fizice și chimice ale izomerilor HCH [129]

Proprietatea	γ -HCH	α -HCH	β -HCH	δ -HCH
Formula chimică				
CAS	58-89-9	319-84-6	319-85-7	319-86-8
Masa moleculară	290,83	290,83	290,83	290,83
Culoare	Albă	Crem spre alb	N/A	N/A
Starea de agregare	Solid cristalin, prisme monoclinice	Solid cristalin, prisme monoclinice	Solid cristalin	Plăci fine
Punct de topire	112,5 °C	159-160 °C	314-315 °C	141-142 °C
Punct de fierbere	323 la 760 mmHg	288 la 760 mmHg	60 °C la 0,5 mmHg	N/A
Densitatea (g/cm ³)	1,89 la 19 °C	1,87 la 20 °C	1,89 la 19°C	N/A
Solubilitatea:				
Apă	17 ppm, insolubil în apă 6,4 g/100 g etanol	10 ppm; 69,5 mg/L la 28°C 1,8 g/100 g în etanol	5 ppm 1,1 g/100 g în etanol	5 ppm 24,4 g/100 g în etanol
Solvenți organici	20,8 g/100 g în eter 28,9 g/100 g în benzen	6,2 g/100 g în eter	1,8 g /100 g în eter 1,9 g/100 g în benzen	35,4 g/100 g în eter 41,4 g/100 g în benzen
Coefficienți de partiție				
Log K _{ow}	3,72	3,8	3,78	4,14
Log K _{oc}	3,0 - 3,57	3,57	3,57	3,8
Presiunea vaporilor	4,2 × 10 ⁻⁵ mmHg la 20°C	4,5 × 10 ⁻⁵ mmHg la 25°C	3,6 × 10 ⁻⁷ mmHg la 20°C	3,5 × 10 ⁻⁵ mmHg la 25°C
Constanta legii Henry	3,5 × 10 ⁻⁶	6,86 × 10 ⁻⁶	4,5 × 10 ⁻⁷	2,1 × 10 ⁻⁷
Factori de conversie	ppm la mg/m ³ în aer (20°C) ppm × 4,96 = 3g/m ³ mg/m ³ la ppm in aer (20°C) mg/m ³ × 4,96 = ppm			

Anexa A4. Tabelul A4.1. Concentrațiile de Σ DDTs în probele de sol analizate, (mg/kg)

Raion	Nr. de probe analizate	C_m (ΣDDTs)	Min	Max	Mediana	S
Anenii Noi	50	7,402	0,009	160,725	0,538	24,196
Călărași	77	12,021	0,006	203,425	0,838	32,293
Căușeni	54	41,629	0,031	1193,400	167,045	2,463
Chișinău	20	15,213	0,068	137,395	2,442	33,072
Criuleni	28	4,919	0,010	35,119	0,615	10,137
Dondușeni	26	66,537	0,117	618,650	7,837	155,862
Drochia	40	18,847	0,000	124,635	2,558	33,055
Dubăsari	12	106,022	0,129	659,711	2,267	235,762
Fălești	12	1,340	0,065	4,216	0,743	1,345
Florești	54	66,989	0,000	941,000	1,768	198,204
Ialoveni	31	5,337	0,005	34,994	1,355	9,356
Ocnita	16	37,148	0,173	384,030	6,256	94,125
Orhei	39	25,510	0,000	746,540	0,587	119,302
Rezina	39	12,343	0,016	182,262	0,929	32,350
Rîșcani	16	12,157	0,228	71,432	2,320	20,073
Sîngerei	53	11,603	0,041	176,240	1,058	28,678
Șoldănești	30	166,686	0,206	2411,820	3,600	466,589
Soroca	56	34,570	0,000	841,620	1,377	141,190
Ștefan-Vodă	23	35,922	0,028	494,538	1,082	104,553
Strășeni	48	9,434	0,006	179,225	0,996	28,285
Telenești	56	19,743	0,047	696,163	1,135	93,610
Ungheni	8	1,299	0,080	4,606	0,603	1,632

Anexa A4. Tabelul A4.2. Concentrațiile de ΣHCHs în probele de sol analizate, (mg/kg)

Raion	Nr. de probe analizate	C_m(ΣHCHs)	Min	Max	Mediana	S
Anenii Noi	50	4,944	0,000	192,015	0,090	27,325
Călărași	77	4,321	0,000	80,768	0,269	15,559
Căușeni	54	85,299	0,044	4215,600	0,532	572,922
Chișinău	20	8,167	0,005	143,140	0,152	31,852
Criuleni	28	1,425	0,000	21,460	0,060	4,162
Dondușeni	26	152,904	0,000	2373,735	1,443	486,026
Drochia	40	9,167	0,000	185,636	1,208	29,964
Dubăsari	12	19,036	0,032	193,743	0,307	55,336
Fălești	12	4,207	0,033	33,311	0,280	9,912
Florești	54	84,882	0,000	2567,450	1,336	383,813
Ialoveni	31	1,290	0,000	10,990	0,291	2,276
Ocnîța	16	8,150	0,006	48,065	0,958	13,418
Orhei	39	48,190	0,000	1709,298	0,284	273,202
Rezina	39	183,826	0,068	3747,480	1,163	718,577
Rîșcani	16	0,663	0,000	2,165	0,215	0,723
Sîngerei	53	4,398	0,000	186,900	0,285	28,382
Șoldănești	30	42,820	0,139	337,383	1,956	85,339
Soroca	56	34,274	0,000	1096,220	0,766	160,048
Ștefan-Vodă	23	3,520	0,000	23,737	0,377	7,033
Strășeni	48	1,664	0,000	43,435	0,140	6,426
Telenești	56	9,611	0,037	237,564	0,623	34,038
Ungheni	8	0,557	0,014	1,709	0,450	0,560

Anexa A4. Tabelul A4.3. Lista siturilor selectate pentru studiul detaliat

Nr	Cod	Riscul	ΣPOPs, mg/kg	POINT_X, WGS84	POINT_Y, WGS84
1	AN-Calfa-02	40,28	205,129	29,384237	46,889018
2	AN-Puhaceni-03	38,38	71,626	29,326918	47,079373
3	CR-Balabanesti-01	52,52	36,218	29,158390	47,077319
4	CR-SloboziaDusca-01	41,84	41,618	29,087364	47,174382
5	CS-Copanca-03	49,52	47,425	29,644752	46,729782
6	CS-Hagimus-01	47,28	290,120	29,504976	46,779538
7	CS-Hagimus-02	70,34	125,854	29,487347	46,780773
8	DB-Cocieri-01	67,98	759,836	29,156057	47,310178
9	DB-Cosnita-01	41,44	675,800	29,114959	47,128537
10	DB-Dorotcaia-01	37,56	13,234	29,190279	47,173915
11	DB-Pirita-01	58,28	18,635	29,165266	47,151522
12	SV-Cioburciu-03	40,64	484,270	29,707848	46,587527
13	SV-Crocma-03	55,20	126,730	29,974857	46,457812
14	SV-Crocma-04	42,16	329,738	30,007345	46,442448
15	SV-Palanca-01	43,74	1,802	30,088738	46,405121
16	SV-Tudora-01	54,94	70,70	30,040834	46,429799

Anexa A5. Diplome Medalia de aur Euroinvent 2021



EURO INVENT
13 EDITION
EUROPEAN EXHIBITION OF
CREATIVITY AND INNOVATION
2021
ONLINE
IAȘI - ROMÂNIA



GUVERNUL ROMÂNIEI
MINISTERUL CERCETĂRII,
INOVĂRII ȘI
DIGITALIZĂRII

DIPLOMA OF GOLD MEDAL

is awarded to:

Pectin oxidation process

Lupașcu Tudor, Mitina Tatiana, Goreacioc Tatiana, Culighin Elena, Cibotaru Silvia, Povar Igor, Pavlo Demchenko, Kostiantyn Kozlov, Oleksandr Voitko

President of International Jury
Prof. Dr. Eng. Mohd Musaffa Al Bakri ABDULLAH

President of Exhibition
Prof. Dr. Ion SANDU

May 22, 2021



EURO INVENT
13 EDITION
EUROPEAN EXHIBITION OF
CREATIVITY AND INNOVATION
2021
IAȘI - ROMÂNIA



GUVERNUL ROMÂNIEI
MINISTERUL CERCETĂRII,
INOVĂRII ȘI
DIGITALIZĂRII



Academy of
Romanian Scientists
Academia Oamenilor
de Știință din România

DIPLOMA OF GOLD MEDAL

is awarded to:

EUROINVENT BOOK SALON

Gheorghe DUCA, Tudor LUPAȘCU, Elena NICOLAU, Elena CULIGHIN

Chimia Ecologică și a Mediului

President of Jury
Prof. Dr. Constantin LUCA

President of Exhibition
Prof. Dr. Ion SANDU

May 22, 2021



Anexa A6. Diplome și certificate de recunoaștere a rezultatelor științifice



CERTIFICATE OF ATTENDANCE

We hereby certify that,

Elena Culighin

participated at the International Conference
**“Environmental Toxicants in Freshwater and Marine Ecosystems
in the Black Sea Basin”**

organized in the frame of the project code BSB 27 “Black Sea Basin interdisciplinary cooperation network for sustainable joint monitoring of environmental toxicants migration, improved evaluation of ecological state and human health impact of harmful substances, and public exposure prevention - MONITOX”, Joint Operational Programme Black Sea Basin 2014-2020.

8-11 September, 2020, IHU, Kavala, Greece

Project Manager
Prof. Dr. habil. Antoaneta Ene

Project Coordinator
Prof. Dr. Thomas Spanos

Common borders. Common solutions.





CONNECT  BLACK SEA

This certificate is presented to

Elena Culighin

Black Sea Young Ambassador from Moldova

*Thank you for being the young voices of the Black Sea, advocating for a sustainable blue economy,
and promoting the goals of the Black Sea Strategic Research and Innovation Agenda
for the future of this unique sea basin.*

October 2020 - October 2022

Prof. Barış Salihoğlu

Black Sea CONNECT Project Coordinator

Barış Salihoğlu



*This project has received funding from the European Union's Horizon 2020
Research and Innovation Programme under grant agreement No 860055.*

DECLARAȚIA PRIVIND ASUMAREA RĂSPUNDERII

Subsemnatul, declar pe răspundere personală că materialele prezentate în teza de doctorat sunt rezultatul propriilor cercetări și realizări științifice. Conștientizez că, în caz contrar, urmează să suport consecințele în conformitate cu legislația în vigoare.

Culighin Elena

Semnătura



07.03.2025

CV-UL AUTOAREI

Nume, prenume Elena Culighin
Data nașterii 9 iunie 1989
Naționalitate: Republica Moldova
Email: elena.culighin@sti.usm.md, culighin.elena@gmail.com, tel: (+373) 69783096

Calitatea de membru al asociațiilor profesionale:

2024 – prezent – membru al Asociației Române de Mediu
2021- prezent - membru al Forumului Societății Civile a Parteneriatului Estic
2021- prezent - membru al Swedish Institute Alumni
2021 – prezent – membru și secretar tehnic al Societății de Chimie a Republicii Moldova
2021- prezent – Alumni a Institutului Internațional Ocean
2020 – prezent – membru al International Young Chemists Network
2020-2022 – Tânăr Ambasador al Mării Negre

Calificări cheie:

15 ani de experiență în analiza de mediu și evaluarea impactului (EIA), due diligence E&S. Lider de echipă pentru proiecte naționale și internaționale în managementul resurselor de apă, managementul deșeurilor și rezistența la schimbările climatice. Familiarizat cu garanțiile E&S oferite de principalele agenții de finanțare (BM, BERD, BEI etc.).

Educație:

Instituție	Data	Grade sau diplome obținute
Institutul de Chimie, Universitatea de Stat din Moldova	2013- prezent	Doctorat, Chimie ecologică
Universitatea Lund	2023	Diploma de certificare Inovare în guvernare pentru soluții urbane bazate pe natură
Universitatea din Malmo	2021	Certificat „Management Public Durabil
Universitatea de Stat din Moldova	2011 - 2013	Master în Chimie Ecologică și Protecția Mediului
Universitatea Tehnică din Moldova	2011-2012	Certificat de curs în Bionanoinginerie
Universitatea de Stat din Moldova	2008 - 2011	Licență în tehnologie chimică și biotehnologii

Certificări:

2023 – ISO 14001:2015 Sisteme de management de mediu , certificat TUV Austria
2022 - Certificat de finalizare pentru Cadrul de mediu și social în practică, Banca Mondială
2017 – Certificat în Managementul Apelor, Universitatea Bergen

Abilități lingvistice:

Româna – maternă; engleza – fluent; rusa – fluent.

DIPLOME ȘI PREMII

2024 – Diploma Ministerului Educației și Cercetării al Republicii Moldova
2021 – Medalie de aur pentru „Procesul de oxidare a pectinei”, Expoziția Internațională de Inventii și Inovații „Traian Vuia” Timișoara, România
2021 - Diploma Medaliei de Aur pentru cartea „Chimie ecologică și de mediu”, Salonul de carte EuroInvent
2021 – Medalie de bronz pentru rețeaua Monitox, Expoziția Internațională „Infoinvent” ediția XVII
2019 - Premiul Municipal pentru Tineret în domeniul științei: chimie, Municipiul Chișinău, Republica Moldova
2018 - Premiul pentru cei mai buni tineri cercetători al Institutului de Chimie
2017 - Premiul pentru cei mai buni tineri cercetători al Institutului de Chimie
2016 - Bursa de Excelență Guvernamentală Republica Moldova

Activitatea profesională:

Perioadă	Organizație și poziție de angajare	Țara	Rezumatul activităților desfășurate
2015 - prezent	Institutul de Chimie, Universitatea de Stat din Moldova Cercetător științific	Moldova, România	<ul style="list-style-type: none"> • Responsabil cu colectarea datelor în teren, cu efectuarea analizelor în laborator, cu redactarea rapoartelor și prezentarea • rezultatele proiectelor altor experți și publicului larg; dezvoltarea de noi metode de analiză • determinarea diferiților compuși în obiectele din mediu; elaborarea de studii analitice; dezvoltarea publicațiilor, • elaborarea materialelor de instruire, organizarea de evenimente; cooperarea cu diferite instituții și părți interesate; responsabil de Sistemul de Management conform standardului internațional ISO/CEI 17025.
Septembrie 2021 - curent	Asociația obștească Centrul Național de Mediu Moldova Manager de proiect	Moldova	<ul style="list-style-type: none"> • executarea gestiunii administrative și financiare a activității Asociației. • coordonarea eforturilor de strângere de fonduri ale organizației și asigurarea sustenabilității financiare a organizației. • reprezentarea organizației în diferite întâlniri la nivel local, național și internațional; reprezentarea organizației în cadrul evenimentelor de vizibilitate și conferințelor de presă, oferind interviuri despre activitatea organizației; • dispunând auditul anual al organizației
2018-2021	Asociația obștească Centrul Național de Mediu Moldova Manager de program	Moldova	<ul style="list-style-type: none"> • coordonarea și implementarea activităților proiectului în 8 proiecte pe teme de mediu și schimbări climatice. • recomandări de politică de mediu; dezvoltarea de proiecte de mediu în domeniul managementului deșeurilor solide, managementului resurselor de apă, schimbărilor climatice etc.; elaborarea de studii analitice, ghiduri; • stabilirea de parteneriate; negociere cu partenerii/beneficiarii; strângere de fonduri; • dezvoltarea publicațiilor; dezvoltarea conceptului de training-uri/seminare/workshop-uri; elaborarea materialelor de instruire; organizarea și desfășurarea de instruirii/seminare/consultări cu diferite grupuri țintă precum autorități publice locale, instituții de învățământ, ONG-uri, comunitatea de afaceri; • responsabil de dezvoltarea și implementarea campaniei de informare
2021-2022	USM (fosta „Dimitrie Cantemir”) Secretar al Școlii Doctorale de Științe Chimice și Tehnologice	Moldova	<p>programelor doctoranzilor ; gestionarea dosarelor studenților; elaborarea rapoartelor anuale; organizarea reuniunii anuale de raportare a doctoranzilor</p>

Proiecte:

2024 – prezent **MANAGEMENT INOVATOR AL SEDIMENTELOR ÎN BAZINUL FLUVIULUI DUNĂREA (INNOSED), HORIZON IA-101157360**
 Îmbunătățirea continuității și calității sedimentelor prin dezvoltarea de practici inovatoare de gestionare a sedimentelor; Interacțiunea cu părțile interesate cheie, inclusiv ICPDR, factorii de

decizie, administratorii de râuri, operatorii de centrale hidroelectrice și agențiile de mediu, asigurând transferul eficient de cunoștințe și alinierea politicilor.

Promovarea replicării soluțiilor în alte bazine hidrografice.

august – **ELABORAREA EVALUĂRII STRATEGICE DE MEDIU A PLANULUI DE MANAGEMENT**
octombrie 2024 **HIDROGRAFIC AL BAZINULUI NISTRULUI**

ie 2024

2020- **ANCD/20.80009.7007.20 Studiul și managementul surselor de poluare pentru elaborarea de**
2023 **recomandări pentru implementarea măsurilor de reducere a impactului negativ asupra**
mediului și sănătății populației, Universitatea de Stat din Moldova, Ministerul Educației și
Cercetării

Analiza spațială a loturilor contaminate cu substanțe toxice prin utilizarea tehnologiei GIS și
determinarea spectrului de poluare cu substanțe toxice prin metode moderne care vor fi
implementate în sistemul de monitorizare a calității mediului; Testarea tehnologiei de bioremediere
și elaborarea recomandărilor științifice argumentate pentru implementarea tehnologiilor de
remediere a terenurilor contaminate cu poluanți organici persistenti (POP);

2020- **IAEA/MOL7001 STABILIREA CAPACITĂȚILOR PENTRU TEHNICI DE HIDROLOGIE ISOTOPĂ**
2023 **PENTRU RESURSE DE APĂ ȘI EVALUAREA IMPACTULUI SCHIMBĂRILOR CLIMICE**

Obiectivul general al proiectului este de a îmbunătăți sistemul național de monitorizare a mediului
prin implementarea unei tehnologii cu izotop stabil pentru a evalua impactul schimbărilor climatice
și al altor presiuni de mediu asupra resurselor de apă.

2019- **SPRIJINEREA PLANIFICĂRII NAȚIONALE PENTRU ACȚIUNI PRIVIND POLUANȚI CLIMATICI DE**
2021 **SCURTĂ PERIOARE (SNAP MOLDOVA)**

Proiect finanțat de Programul ONU pentru Mediu și proiectul Coaliția pentru Climă și Aer Curat/SSFA.
Publicație asociată proiectului: Raport informativ de inventar al Republicii Moldova, 1990-2019
http://mediu.gov.md/sites/default/files/document/attachments/Raport_informativ_de_inventariere

_2021_compressed.pdf – 2021, Drucioc, S., Tapis, V., Bogdevici, O., Bykova, E., Burtev, S., Culighin, E.,
Kirillova, T., Kuznetsov, E., Moraru, L., Vasiliev, I., Mosanu, E. Raport de inventar al Republicii
Moldova, 1990-2019, MADRE/Institutul de Chimie, 2021, 211 p.

Publicație asociată proiectului: Raport informativ de inventar al Republicii Moldova, 1990-2017
https://webdab01.umweltbundesamt.at/download/submissions2020/MD_IIR2020.zip?cgiproxy_s_kip=1 – 2020 Aricu, A., Drucioc, S., Tapis, V., Bykova, E., Culighin, E., Nicolau, E., Nastas, R., Kirillova,
T., Kuznetsov, E., Moraru, L., Vasiliev, I., Burtev, S., Tarita, A., Mosanu, E., Brega, V., Fasola, R., Raport
informativ de inventar al Institutului Republicii Moldova-201990 al Republicii Moldova. de Chimie,
2020, 268 p.

2018- **BSB27 „MONITOX”**

2021 Proiect Marea Neagră BSB27 „MONITOX” (România, Moldova, Grecia)

Proiectul urmărește îmbunătățirea cooperării regionale transfrontaliere pentru a îmbunătăți
monitorizarea comună a poluării toxice pentru mediu și o mai bună împărtășire și schimb de noi
metodologii de analiză, date și informații privind starea ecologică și impactul asupra sănătății umane
al substanțelor nocive.

2015- **INVENTARAREA, EVALUAREA ȘI REMEDIEREA SURSELOR ANTROGENICE DE POLUARE ÎN**
2015 **REGIUNEA DUNĂRII DE JOS A UCRAINEI, ROMÂNIEI ȘI REPUBLICA MOLDOVA**

Publicație asociată proiectului: Studiul siturilor contaminate cu POP din bazinul fluvial Dunărea al
Republicii Moldova pentru evaluarea riscului și acțiuni de remediere 2016, Bogdevich, O., Ene, A.,
Cadocnicov, O., Culighin, E., Nicolau, E., Grigoraș, M., Studiul POP-urilor pentru evaluarea riscurilor
și acțiunilor fluviale contaminate din Republica Moldova, Conferința internațională de evaluare a
riscurilor și acțiunilor de remediere ale Dunării în Republica Moldova. Site-uri contaminate 2016,
12-13.09.2016, Bratislava, Slovacia pp.64-68

Publicație asociată proiectului: Evaluarea riscului de mediu și seismic în Euroregiunea Dunării de
Jos. Aspecte metodologice 2015 Bogdevici, O., Alcaz, V., Isicico, E., Traian, S., Cadocnicov, O., Culighin,
E., Evaluarea riscului de mediu și seismic în Euroregiunea Dunării de Jos. Aspecte metodologice,
2015, Chișinău, Acad. de Șt. A Moldovei, Inst. de Geologie și Seismologie, 32 p., ISBN 978-9975-66-
507-0