

MINISTERUL EDUCAȚIEI ȘI CERCETĂRII
INSTITUTUL DE CHIMIE

Cu titlu de manuscript:
U.D.S. 504.45.06(043.2) +579.22:546.3(043.2)

INGA ZINICOVSCAIA

**IMPACTUL UNOR METALE DETERMINATE PRIN ANALIZA DE
ACTIVARE CU NEUTRONI ASUPRA CALITATII MEDIULUI AMBIANT**

145.01. CHIMIA ECOLOGICĂ

Rezumatul tezei de doctor habilitat în științe chimice

CHIȘINĂU, 2022

Teza a fost elaborată în Institutul de Chimie

Consultant științific:

DUCA Gheorghe, dr. hab. în șt. chim., prof. univ., acad., Institutul de Chimie

Referenți oficiali:

CIOBANU Mihail, dr. hab. în șt. chim., conf. cercet., Institutul de Chimie

COVALIOVA Olga, dr. hab. în șt. chim., conf. cercet., Institutul de Chimie

GONTA Maria, dr. hab. în șt. chim., prof. univ., Universitatea de Stat din Moldova

Componența consiliului științific specializat:

Președinte

LUPAȘCU Tudor, dr. hab. în șt. chim., prof. cercet., acad., Institutul de Chimie

Secretar științific

BUNDUCHI Elena, dr. în șt. chim., conf. univ., Universitatea de Stat din Moldova

Membrii

STURZA Rodica, dr. hab. în șt. chim., prof. univ., Universitatea Tehnică a Moldovei

BULIMAGA Constantin, dr. hab. în șt. biol., conf. cercet., Institutul de Ecologie și Geografie

POVAR Igor, dr. hab. în șt. chim., conf. univ., Institutul de Chimie

DULIU Octavian-Gheorghe, dr. în șt. fiz., dr. în șt. geol., prof. univ., Universitatea din București
România

Susținerea va avea loc la **28 noiembrie 2022, ora 14.00** în ședința Consiliului științific specializat
DH 145.01-22-4 din cadrul Universității de Stat din Moldova, str. A. Mateevici 60, blocul 4, aula
222, or. Chișinău, MD-2009.

Teza de doctor habilitat și rezumatul pot fi consultate la Biblioteca Științifică Centrală (Institut)
Andrei Lupan (MD 2028, or. Chișinău, str. Academiei 5A), Biblioteca Centrală a Universității de
Stat din Moldova (MD 2009, or. Chișinău, str. Alexei Mateevici 60) și pe pagina web a ANACEC
(www.cnaa.md).

Rezumatul a fost expediat la **25 octombrie, 2022**

Secretar științific
al Consiliului științific
specializat
dr. șt. chim., conf. univ.



BUNDUCHI Elena

Consultant științific:
dr. hab. în șt. chim., prof.
univ., acad.,



DUCA Gheorghe

Autor:



ZINICOVSCAIA Inga

(© Inga Zinikovscaia, 2022)

CUPRINS

REPERELE CONCEPTUALE ALE CERCETĂRII	4
1. IMPACTUL METALELOR ASUPRA SISTEMELOR ECOLOGICE	8
2. MATERIALE ȘI METODE DE CERCETARE	8
3. EVALUAREA POLUĂRII AERULUI ÎN REPUBLICA MOLDOVA	9
3.1. Evaluarea poluării aerului cu metale grele în Moldova folosind biomonitorizare pasivă	9
3.2. Biomonitorizare activă în mediul urban: studiu de caz Chișinău	12
4. CHIMIA ECOLOGICĂ A SOLURILOR ȘI PRODUSELOR AGRICOLE	15
4.1 Analiza compoziției elementale a solului și vinurilor din Cricova și Romanеști și clasificarea lor după proveniență	15
4.2. Evaluarea acumulării de metale în sistemul sol-frunze-struguri-must	18
4.3 Determinarea elementelor majore și minore în fructele din diferite zone ale Moldovei folosind AAN și evaluarea provenienței acestora	20
4.4 Determinarea compoziției elementale a plantelor medicinale din familia <i>Lamiaceae</i> folosind AAN	23
5. ELABORAREA SORBENȚILOR PRIETENOȘI MEDIULUI PENTRU TRATAREA APELOR UZATE	26
5.1 Îndepărtarea metalelor din sisteme model folosind <i>Spirulina platensis</i> .	26
5.2 Îndepărtarea metalelor din efluenții industriali folosind adsorbenți biologici	30
5.2.1 Îndepărtarea metalelor din efluenții care conțin zinc folosind adsorbenți biologici	30
5.2.2 Îndepărtarea metalelor din efluenții care conțin nichel folosind adsorbenți biologici	32
5.2.3 Îndepărtarea metalelor din efluenții care conțin crom folosind adsorbenți biologici	35
5.2.4. Îndepărtarea metalelor din efluenții care conțin reniu folosind adsorbenți biologici	36
5.2.5 Îndepărtarea metalelor din efluent complex	37
CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI	38
LISTA BIBLIOGRAFICA	40
ANNOTATION	45
ADNOTARE	46
АННОТАЦИЯ	47

REPERELE CONCEPTUALE ALE CERCETĂRII

Importanța subiectului discutat

În prezent, poluarea mediului a devenit una din cele mai importante probleme în multe țări ale lumii. Tradițional, unii poluanți precum dioxidul de sulf și dioxidul de carbon sunt supuși controlului, în timp ce poluarea diferitelor componente ale mediului (aerului, solului și apei) cu metale grele, care duce la deteriorarea ecosistemelor și prezintă o amenințare gravă pentru securitatea alimentară și sănătatea umană, urmează să intre în vizorul factorilor de decizie [1]. Pornind de la faptul, că mediul ambiant este habitatul tuturor organismelor vii, menținerea compoziției chimice adecvate valorii biologice a lui este foarte importantă. Acest lucru este posibil prin monitorizarea stării mediului și propunerea metodelor de reducere a nivelului de contaminare pentru a preveni poluarea mediului și a asigura o dezvoltare durabilă. Soluționarea acestei probleme este prerogativa excepțională a chimiei ecologice, care este focalizată pe solicitările urgente ale dezvoltării economice și aplicării abordărilor adecvate pentru satisfacerea acestora [2].

Poluarea mediului cu metale grele este asociată cu dezvoltarea rapidă a industriei și agriculturii, precum și cu perturbarea ecosistemelor naturale din cauza creșterii enorme a populației [3]. În același timp, cunoștințele privind emisiile de metale grele sunt încă limitate și incomplete în ceea ce privește categoriile de surse de emisii și procesele care le generează [4]. În fiecare an, poluarea aerului provoacă aproximativ 500 000 de decese premature, iar nivelele urbane anuale ale PM₁₀ monitorizate în peste 1790 de orașe din 42 de țări depășesc valorile stabilite de către Organizația Mondială a Sănătății (OMS) [5]. În prezent, există aproximativ 5 milioane de site-uri de poluare, cu o suprafață de circa 500 de milioane de ha de teren, în care solurile sunt contaminate cu diferite metale grele sau metaloizi în concentrații care depășesc semnificativ nivelurile de referință sau de reglementare. Poluarea solului cu metale grele are un impact economic la nivel mondial, estimat la peste 10 miliarde USD pe an [6]. În țările cu venituri mari și medii-superioare din Regiunea Europeană a OMS, aproximativ 30% și 60%, respectiv din apele reziduale sunt deversate în mediu fără o tratare preliminară, ceea ce duce la contaminarea apelor naturale și a solului cu compuși nocivi, în special cu metalele grele, și crearea dezechilibrului în ecosisteme.

În prezent, normele și reglementările în multe țări au drept scop minimizarea impactul negativ al poluării mediului, începând cu etapa de planificare, alegerea locației de amplasare și adoptarea celor mai performante tehnologii disponibile. Acest lucru, însă, nu este întotdeauna efectiv, mai ales atunci când tehnologiile vechi continuă să funcționeze în zonele populate sau când normele și standardele nu sunt respectate [7].

Poluarea aerului este una dintre cele mai grave probleme în Republica Moldova, și în special în Chișinău. Conform rapoartelor naționale, în probele de aer în general se determină concentrațiile de particule, dioxid de sulf, monoxid de carbon, dioxid de azot, fenoli și formaldehidă [8,9], în timp, informațiile privind determinarea metalelor grele sunt foarte limitate.

De rând cu aerul, solul este o altă componentă a mediului, semnificativ afectat de activitățile antropogene, și riguros investigat folosind abordările chimiei ecologice [10]. Solul acționează în același timp ca un absorbant de poluanți și ca o sursă de poluare, cu capacitatea de a transfera poluanții în apele subterane și ai transfera în lanțul trofic. Metalele grele de proveniență antropogenă care ajung în sol pot fi ușor absorbite prin sistemul radicular al plantelor și transportate spre diferitele organe, inclusiv spre fructe, în care se acumulează. Legumele, fructele, plantele medicinale contaminate pot cauza probleme clinice și fiziologice pentru om mai ales atunci când sunt consumate în cantități mari. Conștientizarea acestei probleme duce la creșterea interesului analiza conținutului elemental a solului și a produselor agricole și evaluarea transferului de elemente din sol în produsele agricole [11].

Utilizarea metalelor în diferite procese industriale și tratarea necorespunzătoare a apelor uzate rezultă în creșterea semnificativă a conținutului lor în mediul ambiant comparativ cu valorile de bază. Prezența metalelor grele în apele reziduale prezintă pericol pentru sistemele acvatice și duce la apariția diferitor riscuri pentru sănătatea umană. Datorita faptului ca apele reziduale sunt folosite des pentru irigare, ele au un impact negativ asupra solurilor și produselor agricole. De aceea este important de a reduce nivelul metalelor grele la valorile maxim admisibile înainte de deversarea lor în apele naturale.

Este evident ca poluarea unuia dintre compartimente mediului în consecință v-a rezulta în migrarea metalului dintr-un mediu în altul și v-a mări semnificativ impactul asupra mediului și a societății. De aceea este foarte important de a monitoriza nivelul de poluare a apelor, solurilor și a aerului cu metalele grele, de a identifica sursele de poluare și de a dezvolta procedee de reducere a concentrațiilor metalelor până la nivelul maxim admisibil.

Scopul tezei constă în determinarea conținutului unor elemente chimice folosind analiza de activare cu neutroni în diferite compartimente ale mediului ambiant în Republica Moldova pentru a defini valoarea biologică a mediului, a evalua riscul asupra sănătății omului și a elabora tehnologii de îndepărtare a metalelor grele din apele uzate folosind diferite tipuri de sorbenți biologici.

Pentru realizarea scopului au fost specificate următoarele **obiective**:

- efectuarea biomonitoringului pasiv și activ în Republica Moldova și determinarea compoziției elementale ale probelor de mușchi;

- aplicarea metodelor statistice și tehnologiilor GIS pentru depistarea surselor de poluare a aerului;
- calcularea factorului de concentrare și riscului necancerigen pentru sănătate al poluării aerului cu elemente, considerate poluanți ale mediului;
- determinarea conținutului elementelor în sol, fructe, frunze, suc, vin și probe de plante medicinale recoltate în Republica Moldova;
- stabilirea relației dintre concentrațiile metalelor în probele de sol, fructe, sucuri și vinuri;
- calcularea valorilor indicelui de pericol pentru elementele din fructe și plante medicinale pentru a stabili impactul acestora asupra sănătății consumatorilor;
- determinarea capacității de sorbție a metalelor de către diferite tipuri de sorbenți biologici în funcție de parametri fizico-chimici și evaluarea caracterului adsorbției folosind modele cinetice și izoterme de adsorbție, precum și calcularea termodinamicii proceselor de sorbție;
- determinarea condițiilor optime pentru îndepărtarea eficientă a metalelor grele din apele uzate.

Ipoteza de cercetare

Deoarece presiunea antropogenică asupra mediului a crescut în ultimele decenii, protecția mediului a devenit o sarcină prioritară pentru multe țări în întreaga lume. Se presupune că nivelul actual al emisiilor de metale grele de către vehicule, sectorul industrial și agricol din Republica Moldova are un efect negativ asupra calității mediului și sănătății umane.

Rezultatele obținute care au determinat crearea unei noi direcții științifice: aplicarea analizei de activare cu neutroni în estimarea valorii habitatului pentru viață în baza determinării compoziției chimice a diferitor obiecte din mediul ambiant.

Sinteza metodologiei de cercetare și justificarea metodelor de cercetare alese

Conceptul cercetărilor a fost dezvoltat în urma ideilor prezentate de către acad., prof. Gheorghe Duca în “Ecological Chemistry” (DUCA Gh. Ecological Chemistry. In: Chișinău: CE USM, 2002, 289 p.). Calitatea aerului în Republica Moldova a fost cercetată folosind biomonitorizarea activă și pasivă. Ideea utilizării mușchilor pentru a estima depunerile atmosferice a metalelor grele a fost dezvoltată la sfârșitul anilor 1960 de către Rühling și Tyler (RÜHLING, Å., TYLER, G. An ecological approach to the lead problem. In: *Botaniska Notiser*. 1968, nr. 122, pp. 248-342.). Pentru a evalua calitatea aerului în zonele urbane a fost aplicată biomonitorizarea activă folosind „tehnica săculețelor” dezvoltată de către (GOODMAN G.T., ROBERTS T.M.

Plants and soils as indicators of metals in the air. In: *Nature* 1971, nr. 231, pp.287–292). Această tehnică are mai multe avantaje, așa ca timpul de expunere bine definit, concentrații cunoscute ale elementelor în probele de mușchi colectate pentru expunere, flexibilitate în selectarea amplasării și numărul de locuri de expunere a probelor, uniformitatea suprafeței de captare, etc.

Pentru a determina conținutul elemental al probelor de mușchi, sol, culturi agricole, vinuri a fost utilizată analiza prin activare cu neutronilor la reactorul IBR-2. Este o tehnică de înaltă sensibilitate, nedistructivă, care permite determinarea simultană a mai mult de 40 de elemente în probe, fără tratarea lor chimică preliminară. Principalele caracteristici, precum și parametrii tehnici ai metodei utilizate sunt prezentate în (FRONTASYEVA M. V. Neutron Activation Analysis in the Life Sciences. A review. In: *Physics of Particles and Nuclei*, 2011, Vol. 42, No. 2, pp. 332-378).

Pentru evaluarea calității aerului și a solului au fost calculați mai mulți indici de poluare (indicele de geo-acumulare; factorul de îmbogățire, factorul de contaminare, indicele de încărcare a poluării). Pentru a caracteriza relația dintre elementele din sol, frunze, fructe și vinuri a fost folosit factorul de transfer introdus de Kiekens și Camerlynck (KIEKENS L., CAMERLYNCK R. Transfer characteristics for uptake of heavy metals by plants. In: *Landwirtschaftliche Forschung*, 1989. nr. 39, pp. 255–261). Pentru fructe a fost calculat aportul zilnic de metale și indicii coeficientului de pericol.

Îndepărtarea metalelor din apele uzate s-a realizat prin procese de biosorbție. Aplicarea obiectelor biologice pentru îndepărtarea metalelor poate fi explicată prin abundența lor, simplitatea experimentelor, eficiența înaltă de îndepărtare și siguranța pentru mediu. Spectrometria de absorbție atomică a fost utilizată complementar analizei de activare cu neutroni pentru a evalua eficiența îndepărtării metalelor din soluții.

Teza de doctor habilitat a fost realizată în conformitate cu acordul dintre Institutul de Chimie și Institutul Unificat de Cercetări Nucleare, Dubna, Federația Rusă. Partea experimentală a tezei a fost efectuată la reactorul IBR-2 al IUCN și acceleratorul 3 MV Tandetron al Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Fizică și Inginerie Nucleară Horia Hulubei, Măgurele, România.

CONȚINUTUL TEZEI

1. IMPACTUL METALELOR ASUPRA SISTEMELOR ECOLOGICE

Capitolul cuprinde analiza nivelului de cunoaștere în domeniul problemelor discutate în teză. Sunt evidențiate cele mai importante surse de emisie a metalelor și este descris efectul ionilor de metale asupra sănătății omului. Sunt prezentate tehnicile analitice larg aplicate pentru determinarea conținutului elemental al probelor de mediu, și discutate avantajele și limitările acestora. Monitorizarea calității aerului este o sarcină tehnică complexă, de aceea în acest capitol sunt descrise detaliat tehnici ieftine și eficiente de urmărire a contaminării atmosferice, biomonitorizarea activă și pasivă, și sunt prezentate exemple de aplicare a acestora în diferite țări. Este prezentată abordarea aplicată pentru calculul riscului toxic necancerigen asupra sănătății umane asociat cu inhalarea, ingestia și contactul cutanat cu ioni metalici. Sunt evidențiate sursele de poluare a solului și a culturilor agricole cu metale grele. Sunt descriși cei mai larg aplicați indici pentru evaluarea nivelului de poluare a solului și calculul riscului necancerigen al elementelor toxice. Sunt prezentate exemple de studii în care a fost determinat conținutul elementelor în sol și culturi agricole precum și bioacumularea metalelor în sistemele sol-culturi agricole. Sunt evidențiate principalele surse de ioni metalici în apă. Parametrii care afectează biosorbția metalelor: pH-ul, concentrația metalelor, timpul de contact și temperatura sunt descriși în detaliu. Sunt prezentate modelele utilizate pentru a descrie echilibrul, cinetica și termodinamica procesului de sorbție. Revizuirea literaturii de specialitate prezentată în acest capitol oferă un suport teoretic important pentru cercetarea reflectată în capitolele ulterioare.

2. MATERIALE ȘI METODE DE CERCETARE

În acest capitol sunt descriși principalii reactivi chimici și materiale de referință care au fost folosite în lucrare. Este prezentată compoziția chimică a apelor reziduale obținute de la câteva companii industriale. Sunt descrise în detaliu principiul analizei de activare cu neutroni, avantajele și limitările acesteia, precum și procedura de implementare a metodei la instalația REGATA a reactorului IBR-2. Este prezentată procedura de colectare și pregătire a probelor pentru analiza de activare cu neutroni. Sunt evidențiate particularitățile preparării și măsurării probelor folosind spectrometria de absorbție atomică.

3. EVALUAREA POLUĂRII AERULUI ÎN REPUBLICA MOLDOVA

3.1. Evaluarea poluării aerului cu metale grele în Moldova folosind biomonitorizare pasivă

Capitolul prezintă rezultatele studiilor de biomonitorizare pasivă și activă efectuate în Republica Moldova (RM). În 2015 pentru prima dată RM s-a alăturat studiilor în cadrul Programului de cooperare internațională privind efectele poluării aerului asupra vegetației naturale și culturilor cu metale grele din Europa (UNECE ICP Vegetation). Treizeci și trei de probe de mușchi *Hypnum cupressiforme* au fost colectate în luna mai 2015 pe întreg teritoriul țării (Fig.3.1). Colectarea probelor de mușchi și pregătirea pentru analiza elementală s-au efectuat conform manualului CLRTAP [12]. Compoziția elementală a mușchilor a fost determinată folosind analiza de activare cu neutroni (AAN).

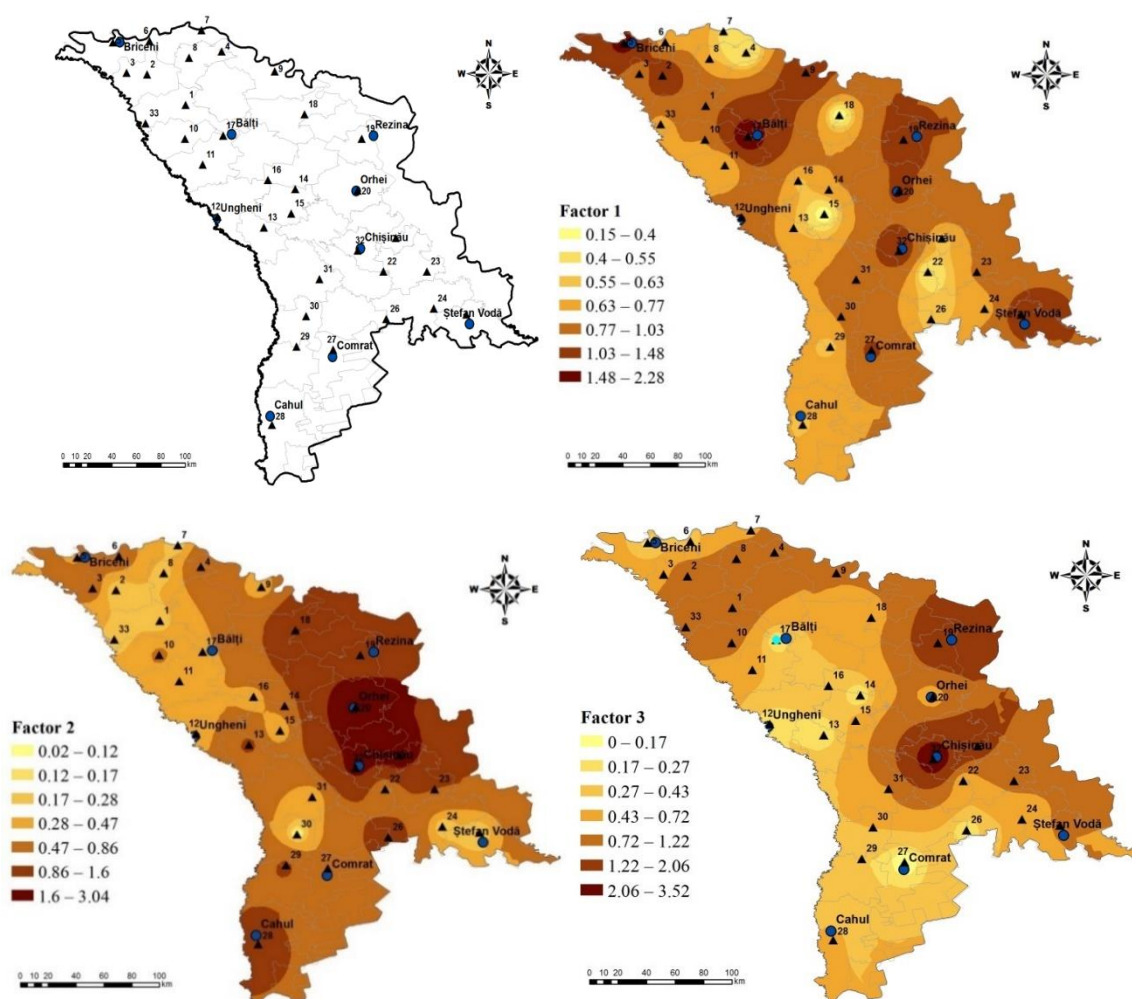


Fig. 3.1 Localizarea punctelor de prelevare a probelor de mușchi în Moldova în timpul “moss survey” 2015/2016 și distribuția spațială a scorurilor componentelor Factorilor 1-3

Un total de 37 de elemente au fost determinate în probele de mușchi folosind AAN și 3 elemente folosind AAS. Tabelul 3.1 sintetizează rezultatele privind conținutul a 41 de elemente, mediana, minimul, maximul și coeficientul de variație.

Tabel 3.1 Statistica descriptivă a măsurătorilor pentru probe de mușchi (mg/kg)

Element	Max	Min	Md	CV	Element	Max	Min	Md	CV,%
Na	2110	151	308	81	Sr	125	21	41	48
Mg	905	182	328	49	Zr	126	5,0	14	102
Al	17200	1560	3120	79	Cd*	0,95	0,2	0,39	40
K	9670	2610	7110	29	Sb	1,1	0,1	0,2	69
Cl	373	46	104	67	Ba	137	25	61	45
Ca	17200	5320	9880	26	Cs	1,4	0,15	0,3	73
Sc	3,3	0,3	0,6	75	La	11,7	0,9	2,1	79
Ti	1300	103	232	81	Ce	27	1,9	4,4	82
V	29	2,9	5,5	80	Nd	10,7	0,5	1,9	88
Cr	33	2	7,2	72	Sm	1,6	0,1	0,3	80
Mn	401	42	120	56	Eu	0,4	0,02	0,07	84
Fe	9200	1010	2130	72	Gd	1,5	0,04	0,2	92
Ni	17	2,3	4,7	62	Tb	0,3	0,02	0,05	82
Co	4,7	0,4	0,8	74	Tm	0,1	0,01	0,03	85
Zn	79	20	37	33	Yb	0,9	0,06	0,2	81
Cu*	28	5,9	14,7	33	Hf	3,3	0,17	0,47	92
As	4,06	0,4	0,8	66	Ta	0,3	0,03	0,06	80
Se	0,4	0,2	0,3	21	W	1,1	0,1	0,2	70
Br	9	1,6	4,7	35	Pb*	27	5,4	12	37
Rb	31	4,3	9,8	61	Th	3,8	0,27	0,65	81
					U	1,25	0,1	0,23	75

*- determinate prin AAS; min - minim; max - maxim; Md - mediană; CV - coeficient de variație.

Datele obținute au fost supuse analizei factoriale și rezultatele sunt prezentate în Tabelul 3.2. Factorul 1 (Fig. 3.1), reprezentând 53% din variabilitatea totală, include elementele Al, As, Fe, Ti, V, Cr, Co, Ni, Cs, La, Th și U și poate fi considerat ca o asociere geogenă/antropică a elementelor. Al, Fe, Ti, Cs, La, Th, U sunt elemente tipice ale scoarței terestre, iar conținutul lor în mușchi poate fi asociat cu transferul particulelor de sol în atmosferă de către vânt, în principal în zone cu climă uscată și precipitații reduse. Concentrații mari ale unor elemente (Fe, Cr, As, V și U) în apropiere de Chișinău și Bălți indică posibila influență inclusiv a surselor antropogene. Orașele Chișinău și Bălți se caracterizează prin densitate mare a traficului și emisii de poluanți de către sectorul industrial. Conținutul înalt de As și U a fost determinat în apropiere de Chișinău, unde funcționează Centrale Electrice cu Termoficare Nr.1 și Nr.2. Nivelul ridicat de V și Ni, în apropiere de Bălți, poate fi asociat cu arderea păcurii grele pentru încălzire și producerea de energie electrică la Centrala Electrică de Termoficare - Nord. Emisiile de Fe și Cr în apropiere de Chișinău și Bălți pot fi asociate cu activitatea SA „Moldagrotechnica” din Bălți, SA „Moldovahidromas”

din Chișinău și cu alte întreprinderi industriale mici. Conținutul relativ ridicat de V, As și U aproape pe întreg teritoriul țării poate fi explicat prin utilizarea cărbunelui și a lemnului pentru încălzire în mediul rural.

Cel de-al doilea factor F2 (Fig.3.1) reprezintă 10% din variabilitate și include elementele Cl, Se și Sr. Conținutul înalt al elementelor menționate mai sus se explică prin levigarea acestora de la plantele superioare sau pătrunderea lor din sol. În același timp, trebuie de menționat, că o sursă importantă de Se poate fi arderea cărbunelui. Din nou, zona Chișinăului este cea mai poluată datorită influenței semnificative a omului asupra mediului.

Factorul 3 este o componentă antropogenă cu valori ridicate pentru Pb, Sb și Zn cu 16% din variabilitatea totală. Conținutul mai mare de Pb a fost depistat în zonele dens populate și industrializate ale Moldovei (Chișinău, Rezina, Ungheni, Ștefan Vodă). Cele mai mari valori ale Pb au fost înregistrate în zona Căușăni-Ștefan-Vodă. Antimoniul este un element toxic, concentrat în mod obișnuit în cărbune și combustibilul fosil. El este, de asemenea, utilizat în producția de aliaje, ceramică, sticlă, materiale plastice și țesături sintetice. Cele mai mari valori ale Sb au fost determinate la Chișinău și Bălți. Nivelurile cele mai ridicate ale Zn găsite în orașul Rezina se explică prin influența industriei metalurgice din Râbnita.

Pentru cuantificarea influenței antropogene asupra mediului, au fost calculate valorile factorului de contaminare (CF), indicelui de geo-acumulare (I_{geo}) și indicelui de încărcare a poluării (PLI) pentru întreaga țară, precum și pentru Chișinău și Bălți separat (Tabelul 3.3). Au fost luate în considerare zece elemente - poluanți ai mediului, care pot fi emise în rezultatul activităților industriale. Valorile CF pe țară obținute pentru toate elementele s-au situat între 1,0 și 2,0 indicând poluarea moderată a teritoriului. Valorile CF pentru Chișinău au variat de la 0,52 pentru Cd pînă la 9,1 pentru U, iar pentru Bălți de la 0,33 pentru Cd pînă la 8,6 pentru V. Conținutul înalt a U în vecinătatea Chișinăului ar putea fi atribuit nu numai eliberării sale din sol, dar și emisiilor de la centrale electrice în procesul de ardere a cărbunelui. Cea mai mare valoare CF la Bălți a fost obținută pentru V, a cărei sursă principală poate fi considerată arderea combustibilului. Valorile I_{geo} pentru întreaga țară au fost $\leq 1,0$, cu excepția U, ceea ce indică un mediu nepoluat pînă la moderat poluat cu metalele analizate. Valoarea obținută pentru uraniu - 1,5 - indică o poluare moderată a țării și o poluare puternică a mediului în jurul Chișinăului cu valoarea I_{geo} de 3,6. Conform valorilor I_{geo} pentru Pb, Cd, U, Zn și Cu în Bălți nu există o contaminare semnificativă cu aceste elemente. Pentru alte elemente, poluarea poate fi clasificată ca moderată. Valorile PLI au indicat în mod similar o poluare moderată pînă la severă, în special în Chișinău, principala contribuție fiind cea a U.

Tabel 3.2 Valori medii ale C_F , I_{geo} și PLI pentru Republica Moldova, minicipii Chișinău și Bălți

Element	Moldova		Chișinău		Bălți		Element	Moldova		Chișinău		Bălți	
	C_F	I_{geo}	C_F	I_{geo}	C_F	I_{geo}		C_F	I_{geo}	C_F	I_{geo}	C_F	I_{geo}
Al	1,5	0,58	5,1	Zn	7,2	2,85	Zn	1,2	0,26	2	1,00	1,6	0,68
V	1,2	0,26	4,1	Sb	8,6	3,1	Sb	1	0,00	4,7	2,23	3,5	1,81
Cr	1,7	0,77	7,6	Pb	5,8	2,54	Pb	2	1,00	1,9	0,93	1,1	0,14
Fe	1,6	0,68	6,7	U	6,5	2,70	U	1,7	0,77	12,5	3,64	1,5	0,58
As	1,3	0,34	6,7				PLI	1,44		4,89		3,38	

Sarcina chimiei ecologice nu constă doar în determinarea compoziției chimice a mediului, ci și în estimarea riscului de poluare și impactului acestuia asupra sănătății omului. Pentru a evalua efectul negativ al elementelor considerate poluanți de mediu, care pot pătrunde în corpul uman prin ingestie, contact cutanat și inhalare, au fost calculate valorile dozei medii zilnice (ADD), care au arătat că ADD-ul ingerării pentru toate metalele a fost semnificativ mai mari decât cele de inhalare și absorbție dermică. Conform valorilor calculate pentru toate elementele, cu excepția V pentru copii, valorile coeficientului de pericol (HQ) și indicelui de pericol (HI) au fost mai mici de 1,0, indicând că nu există un risc semnificativ pentru sănătate asociat cu aceste elemente. Valorile HI a metalelor au scăzut în șirul $V > As > Fe > Cr > Sb > Pb > Cd > Cu > U > Zn$ pentru copii și în șirul $V > Cr > Pb > Zn > U > Fe > As > Cd > Cu > Sb$ pentru adulți. În cazul copiilor valorile HI pentru V au fost mai mari de 1,0, indicând pericolul potențial al acestuia pentru sănătatea lor.

3.2. Biomonitorizarea activă în mediul urban: Studiu de caz - Chișinău

Pentru examinarea situației ecologice în Chișinău a fost aplicată biomonitorizarea activă, cunoscută ca “tehnica săculeților cu mușchi”. Mușchii *Sphagnum girgensohnii* (Russow) prelevați într-o zonă curată situată în regiunea Tver, Federația Rusă și împachetați în săculețe de plasă de nailon, au fost amplasați în trei zone: Centrala electrică cu termoficare (TPP) și clădirea principală a Academiei de Științe (AS) ca locuri potențial poluate, și în Grădina Botanică (GB) considerată ca locul nepoluat (Fig. 3.2) din octombrie 2016 până în martie 2017. O parte din mușchii “curați” a fost păstrată în laborator și folosită în continuare ca probă martor. Compoziția elementală a mușchilor expuși și a probei martor a fost determinată folosind AAN.

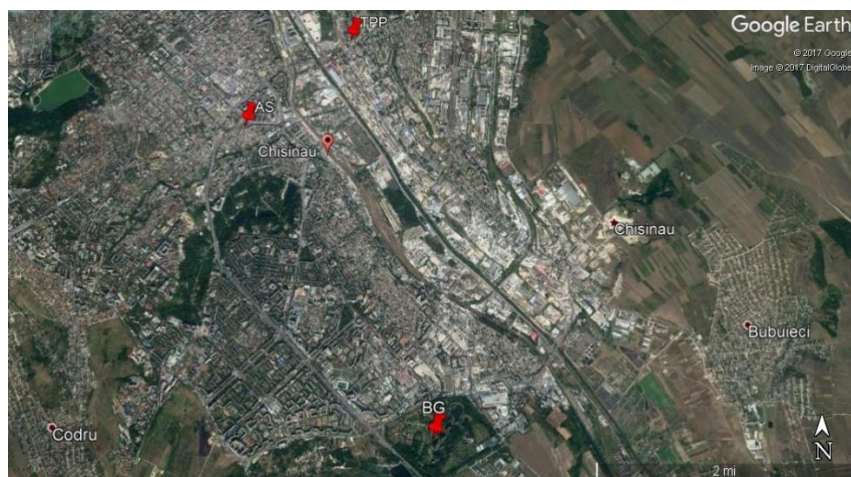


Fig. 3.2 Zonele de expunere a săculeților cu mușchi *S. girgensohnii*: TPP, BG și AS.

Concentrațiile majorității elementelor din probele de mușchi expuși au fost mai mari decât în proba martor, ceea ce indică că locurile de expunere a săculeților cu mușchi pot fi contaminate cu elementele în cauză. Modificarea conținutului elementelor V, Ni, As, Sb, Pb, Fe, Cu și Cr este prezentată în Fig. 3.3. Cea mai pronunțată creștere a conținutului de V a fost observată în zona TPP, confirmând că arderea combustibilului fosil este una dintre principalele surse de poluare a aerului în Chișinău. Conținutul de V în mușchi a crescut de 3,7-20 ori. O cantitate maximă de V a fost acumulată în mușchi după 4 luni de expunere. Conținutul ridicat de V în ianuarie și februarie poate fi explicat prin temperaturile exterioare scăzute și, în consecință, arderea mai intensă a combustibilului. Conținutul de V a suferit cele mai puține modificări în zona BG - conținutul său în mușchi a crescut de 1,4-1,7 ori. Creșterea conținutului de V în zona AS de 1,5-4,1 ori poate fi explicată prin depunerea particulelor de sol și prin apropierea zonei TPP.

Conținutul de Ni a crescut în toate locurile de expunere: de 2,0-5,9 ori la TPP, de 1,5-4,5 ori la BG și de 2,0-4,0 ori la AS. Cel mai înalt nivel al acestuia a fost observat în zona TPP, cantitatea maximă fiind acumulată în noiembrie (4,7 mg/kg). S-a detectat creșterea continuă a conținutului de As în zona TPP, de 1,1-1,4 ori în comparație cu controlul. În zonele BG (cu excepția primei luni) și AS conținutul de As a fost mai mic decât în proba martor. O creștere a conținutului As în prima lună în zona BG (de 1,7 ori) poate fi explicată prin depunerea particulelor de sol pe mușchi. Poate fi menționat că tendința acumulării As și Ni în probele de mușchi a fost aproximativ aceeași, indicând o sursă comună de poluare. Creșterea semnificativă a Sb în zona TPP (8,3-33 ori) poate fi explicată prin arderea cărbunelui și emisiilor cauzate de traficul rutier. Acumularea înaltă a Sb în zona BG (3-10 ori) și AS (15-43 ori) ar putea fi asociată cu traficul rutier, precum și cu emisiile naturale din scoarța terestră.

Acumularea continuă a Pb în mușchii expuși în toate cele trei zone indică utilizarea benzinei încărcate cu plumb în Moldova. Emisiile provenite din traficul rutier, pe lângă Pb, conțin

multe metale grele toxice precum Cd, Sb, Ba și Zn. Conținutul de Pb în mușchii expuși în zona TPP a crescut de 9,8-15 ori, în zona BG de 5,0-14 ori și în zona AS de 6,0-17 ori. Cea mai mare acumulare de Fe a fost observată în zona AS, de 7 ori mai mult în comparație cu proba control. În zona TPP conținutul de Fe a crescut de 2,0-5,0 ori și în zona BG de 2,0-3,0 ori. S-a observat o creștere continuă a conținutului de Cu și Cr în zona TPP: de 4,0-14 ori și de 2,0-3,0 ori, respectiv în comparație cu martorul. În zona AS cantitatea maximă a ambelor elemente a fost acumulată în ianuarie (4 mg/kg Cr și 8,6 mg/kg Cu), apoi conținutul lor a fost redus. În zona BG conținutul de Cr a crescut de 1,5-3,0 ori, în timp ce conținutul Cu a crescut de 6,0-9,0 ori.

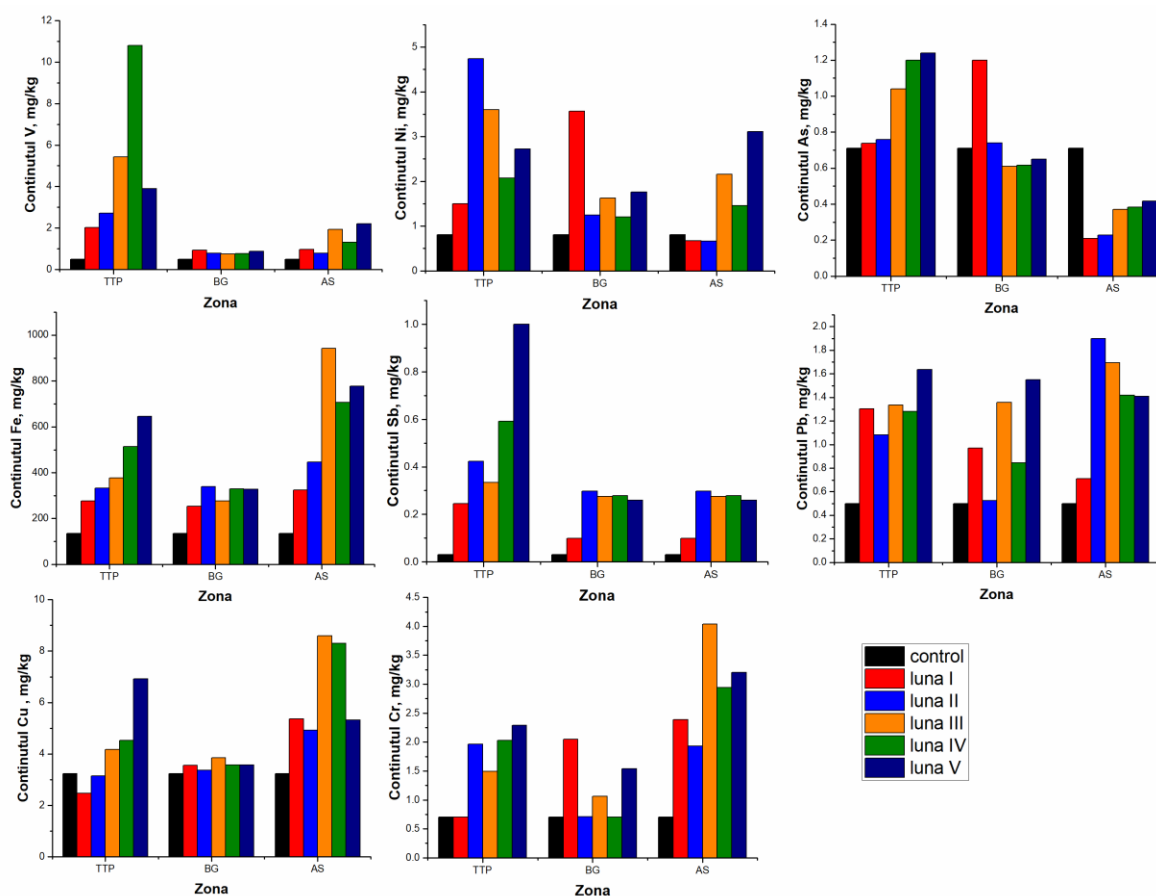


Fig. 3.3 Conținutul elementelor în mușchii expuși timp de cinci luni în trei zone: TPP, BG, și AS.

A fost evaluat riscul expunerii omului la nivelurile determinate ale conținutului de elemente studiate. Valorile ADD la ingestie pentru toate metalele au fost mai mari decât cele pentru inhalare și absorbție dermică. Cele mai mari valori ale HQ sunt caracteristice pentru calea de ingestie urmată de contactul cutanat și inhalare. Pentru toate elementele, cu excepția V, valorile HQ și HI au fost mai mici de 1,0, ceea ce indică faptul că nu există riscuri semnificative pentru sănătate cauzate de aceste metale. Totodată, este de menționat că valorile HI și HQ pentru V mai mari de 1,0 au fost determinate doar în zona TPP, confirmând faptul că arderea combustibilului

(cărbunelui, petrolul) este principala sursă de poluare a aerului cu V în Chișinău. Valorile indicilor de pericol ale metalelor au scăzut în șirul $V > Sb > As > Cr > Fe > Pb > Ni > Cu$ în zona TPP, în șirul $V > Sb > As > Cr > Fe > Pb > Cu > Ni$ în zona BG și în șirul $V > Sb > As > Cr > Fe > Pb > Cu > Ni$ în zona AS. Astfel, se poate observa că V, Sb și As sunt principalii poluanți ai aerului în orașul Chișinău.

4. CHIMIA ECOLOGICĂ A SOLURILOR ȘI PRODUSELOR AGRICOLE

4.1 Analiza compoziției elementale a solului și vinurilor din Cricova și Românești și clasificarea lor după proveniență

Capitolul este dedicat evaluării calității solurilor și a culturilor agricole colectate în Republica Moldova (RM). Douăzeci și patru de mostre de vin roșu și alb și 18 mostre de sol obținute direct de la doi mari producători de vin: SA Românești și SA Cricova au fost analizate pentru a determina compoziția lor elementală precum și pentru diferențierea lor după regiunea de proveniență și soiul de viță-de-vie. Au fost analizate 13 probe de vin, produs de SA Românești: Cabernet, Regent, Pinot Noir, Nero, Syzar, Merlot, Malbec, Sauvignon, Riesling, Sauvignon, Pinot Gris, Muscat, UniBlanc și 11 probe de cinci tipuri produse de compania Cricova: Pinot, Chardonnay, Cabernet, Chardonnay, Pinot Frank.

Aplicând AAN au fost determinate 35 de elemente în solul analizat: șapte elemente majore constitutive ale rocilor: Na, Mg, Al, Ca, K, Mn și Fe și 28 microelemente: Sc, Ti, V, Cr, Co, Ni, Zn, As, Br, Rb, Sr, Zr, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Tm, Yb, Hf, Ta, Th și U. Similaritatea în compoziția elementală a solurilor obținute de la două companii (Fig.4.1) poate fi explicată prin vecinătatea podgoriilor, care se află la o distanță de circa 15 km una de alta.

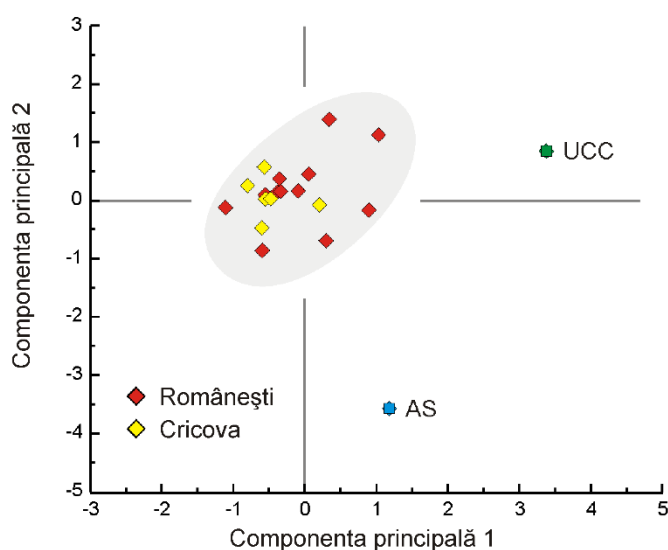


Fig. 4.1 Bi-plotul care ilustrează omogenitatea probelor de sol

Pentru evaluarea poluării solului prelevat în zone viticole, datele obținute pentru elemente considerate posibili poluanți ai mediului, Cr, Mn, Co, Ni, Zn, Sb, și As, au fost comparate cu concentrațiile maxime admisibile stabilite de Autoritățile Naționale din Moldova [13] și țările vecine: România [14] și Federația Rusă [15] (Tabelul 4.1). Cu excepția As, al cărui conținut în solurile analizate a fost de aproximativ 8 mg/kg, conținutul elementelor considerate drept poluanți industriali a fost în limitele stabilite pentru RM și alte țări.

Tabelul 4.1 Valori medii ($\pm$ DS) a conținutului de posibili poluanți în probele analizate precum și limitele maxim admisibile corespunzătoare

Element	Solul analizat	Moldova	Federația Rusă	România
Concentrația, mg/kg				
Cr	91 ± 9	90	6	30 - 100
Mn	678 ± 56	1500	1500	900 - 1500
Co	13 ± 1	--	5	15 - 30
Ni	35 ± 7	45	20 - 80	20 - 75
Zn	72 ± 10	68	55 - 220	100 - 300
Sb	$0,9 \pm 0,1$	-	4,5	5-12,5
As	$8,7 \pm 1,1$	5,6	2 - 10	7

O abordare comună pentru a estima impactul antropogen asupra solului constă în calculul valorilor factorului de îmbogățire (EF) pentru concentrațiile de metal care depășesc valorile de referință. Pentru calculul EF a fost folosit fierul. Valorile EF calculate indică o contaminarea minoră a solului. Valorile I_{geo} pentru toate elementele, cu excepția As, au fost mai mici de 1,0, indicând un mediu necontaminat. Valoarea obținută pentru As ($1,85 \pm 0,16$) caracterizează solul ca moderat contaminat. Valoarea PLI ($1,15 \pm 0,11$) indică o poluare slabă a solului.

Table 4.2 Valorile medii ($\pm$ DS) a EF, I_{geo} , și PLI pentru solurile studiate

Element	EF $\pm$ DS	$I_{geo} \pm$ DS	PLI $\pm$ DS
Cr	$1,29 \pm 0,12$	$-0,62 \pm 0,15$	
Mn	$1,18 \pm 0,13$	$-0,75 \pm 0,12$	
Co	$1,01 \pm 0,06$	$-0,97 \pm 0,13$	
Ni	$0,84 \pm 0,10$	$-1,24 \pm 0,24$	
Zn	$1,33 \pm 0,14$	$-0,58 \pm 0,22$	
As	$7,14 \pm 0,47$	$1,85 \pm 0,16$	
			$1,15 \pm 0,11$

Din datele prezentate în tabelele 4.3, se poate observa că din 18 elemente determinate în probele de vin cele mai mari valori au fost obținute pentru K, concentrațiile acestuia în vinuri au variat de la 253 până la 843 mg/L.

Tabelul 4.3 Valorile medii experimentale ($\pm \sigma$) ale concentrațiilor a 18 elemente în vinurile investigate, determinate folosind AAN, precum și valorile stabilite de OIV [16].

Element	Românești	Românești	Cricova	Cricova	OIV
	roșu	alb	roșu	alb	
Concentrația, mg/L					
Na	19 $\pm$ 9	16 $\pm$ 1	11 $\pm$ 2	11 $\pm$ 3	80
Mg	104 $\pm$ 12	87 $\pm$ 12	77 $\pm$ 5	92 $\pm$ 21	
Al	1,4 $\pm$ 1	1,9 $\pm$ 0,5	1,4 $\pm$ 1	1,5 $\pm$ 0,7	
K	690 $\pm$ 80	380 $\pm$ 230	460 $\pm$ 80	550 $\pm$ 100	
Ca	54 $\pm$ 14	75 $\pm$ 24	66 $\pm$ 13	68 $\pm$ 21	
Cl	14 $\pm$ 5,9	4,5 $\pm$ 3,7	2,3 $\pm$ 1,15	6,3 $\pm$ 3,2	
Mn	1,35 $\pm$ 0,1	1,22 $\pm$ 0,25	0,93 $\pm$ 0,1	1 $\pm$ 0,2	
Fe	3,5 $\pm$ 3,3	2 $\pm$ 1,9	1,1 $\pm$ 0,7	0,7 $\pm$ 0,4	
Zn	0,44 $\pm$ 0,2	0,55 $\pm$ 0,04	0,92 $\pm$ 0,4	0,49 $\pm$ 0,08	5
Rb	1,7 $\pm$ 0,2	1,1 $\pm$ 0,4	1,6 $\pm$ 0,3	1,6 $\pm$ 10,3	
Sr	1,01 $\pm$ 0,2	0,64 $\pm$ 0,2	0,84 $\pm$ 0,3	0,75 $\pm$ 0,15	
Concentrația, μ g/L					
Co	6,3 $\pm$ 3,6	9,8 $\pm$ 1,4	4,2 $\pm$ 1,6	3,2 $\pm$ 0,7	
Ni	39 $\pm$ 10	32 $\pm$ 11	18 $\pm$ 9	20 $\pm$ 5	
As	-	-	0,29 $\pm$ 0,2	0,3 $\pm$ 0,1	200
Br	280 $\pm$ 90	92 $\pm$ 92	69 $\pm$ 25	104 $\pm$ 44	1000
Sb	0,48 $\pm$ 0,2	0,41 $\pm$ 0,13	0,59 $\pm$ 0,4	0,53 $\pm$ 0,26	
Cs	3,3 $\pm$ 0,6	3,1 $\pm$ 2,5	7,5 $\pm$ 2,8	6,1 $\pm$ 1,1	
Ba	276 $\pm$ 270	110 $\pm$ 30	70 $\pm$ 41	87 $\pm$ 27	
U	0,12 $\pm$ 0,06	0,20 $\pm$ 0,06	0,13 $\pm$ 0,04	0,13 $\pm$ 0,01	

Cel mai mare conținut de K a fost determinat în probele de vin Syzar și Malbec (compania Românești). Conținutul de sodiu în probele de vinuri analizate a variat de la 8 la 32 mg/L, cele mai mari concentrații fiind în vinurile Cabarnet, Regent și Uniblanco. Magneziul, conținutul căruia în vin diferă în dependență de soiul de struguri, procesul de vinificație, depozitarea vinului și utilizarea rășinilor schimbătoare de ioni, în vinurile studiate a variat între 65 și 132 mg/L. Concentrația de calciu în vinurile studiate se află în intervalul 29-121 mg/L. Conținutul de fier în vinuri a variat între 0,15 și 8,8 mg/L, cu valorile maxime în vinuri Cabernet, Pinot Noir și Malbec (în aceste vinuri concentrația de fier a fost mai mare decât 5 mg/L). În vinurile analizate, concentrația de Mn a variat de la 0,7 până la 1,6 mg/L, cu cea mai mare valoare pentru Pinot Noir (Românești). Datele obținute pentru Zn nu depășesc valorile recomandate de Organizația internațională de vinologie (OIV) și sunt în intervalul 0,2-1,3 mg/L. Dintre microelemente, cele mai abundente au fost Ba și Al. Arsenicul, element toxic, a fost prezent într-o concentrație nesemnificativă doar în vinurile companiei Cricova (0,16-0,63 μ g/L).

Analiza Discriminantă (AD) a fost utilizată pentru a diferenția vinurile investigate după soiul de struguri și locație. Rezultatele obținute sunt ilustrate de bi-plotul discriminant Rădăcina 2 x Rădăcina 1 reprodus în Fig. 4.2.

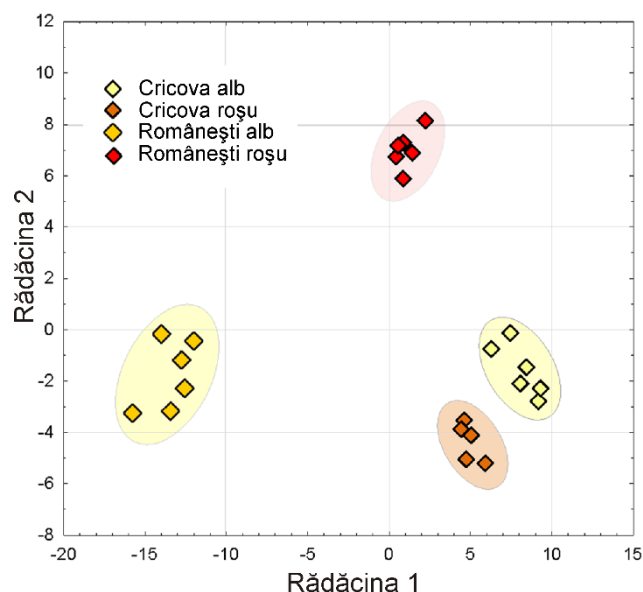


Fig. 4.2 Bi-plotul discriminant Rădăcina 2 vs. Rădăcina 1 care ilustrează rezultatul analizei discriminate a celor 24 probe de vinuri.

Rădăcina 1 a permis discriminarea completă între vinul alb din Romanești și toate celelalte vinuri, în timp ce Rădăcina 2 a evidențiat mai bine vinurile roșii din Romanești. În același timp, din acest punct de vedere, vinurile din Romanești par să difere mai mult între ele în ceea ce privește tipul de vin în timp ce cele din Cricova formează un grup mult mai compact. Indiferent de aceste considerente, AD a permis discriminarea simultană a tuturor tipurilor de vinuri pe tipul de vin: roșu și alb precum și pe vinării: Romanești și Cricova.

Pentru a caracteriza relația dintre sol și vin ca produs final au fost calculate valorile factorului de transfer (TF). Valorile TF pentru Na, Mg, K, Ca, Mn, Zn, Rb, Sr și Br au fost mai mari de 1,0. Cele mai mari valori ale TF în toate vinurile au fost determinate pentru K: 36 ± 5 în vinurile roșii Romanești și 32 ± 6 în vinurile albe Cricova. Valori înalte a TF au fost obținute și pentru Br (35 ± 12 vin roșu Romanești) și Rb (17 ± 3 vinurile roșii și albe Cricova). Arsenicul, care a fost determinat doar în vinurile companiei Cricova are un TF foarte mic de $0,03 \pm 0,01$ mg/L.

4.2. Evaluarea acumulării de metale în sistemul sol-frunze-struguri-must

Având în vedere că vinul este un produs final al prelucrării strugurilor în continuare pentru a studia bioacumularea metalelor în sistemul sol-frunze-struguri-must pentru analiză au fost selectați strugurii de soi Ialovenschi Ustoicivii. Prelevarea probelor de sol, fructe și frunze de viță-

de-vie s-a efectuat în satul Dancenii, raionul Ialoveni (zona centrală a țării). Compoziția elementală a probelor colectate a fost determinată folosind AAN.

30 de elemente majore și microelemente au fost determinate în probele de sol prelevate la rădăcina plantelor de viță-de-vie. Conținutul de microelemente și oligoelemente (Mn, Ni, Cr, V, Ba, Zn și La) în sol corespunde conținutului acestora în cernoziomurile caracteristice RM. În probele de struguri folosind AAN a fost posibil de a determina 25 de elemente și 26 de elemente au fost detectate în probele de frunze. Dintre elementele majore determinate, K a fost elementul cel mai abundent în struguri, conținutul acestuia constituind 14500 ± 725 mg/kg. Conținutul altor elemente majore a descrescut în următoarea ordine $Ca > Cl > Ma > Na$. Dintre microelemente, cel mai mare conținut în struguri a fost determinat pentru Fe urmat de Zn, Br, Mn, Cr, Mo și Co. Conținutul aproape a tuturor elementelor determinate în frunze a fost semnificativ mai mare decât în struguri. Calciul a fost cel mai abundent element în frunze cu o concentrație de 33400 ± 1670 mg/kg, ce poate fi asociat cu solurile calcaroase din Moldova. Conținutul relativ înalt a Ca și Mg în frunze în comparație cu fructele indică mobilitatea scăzută a acestor elemente. Bariul a fost determinat doar în probele de frunze.

Datorită faptului că cea mai mare parte a strugurilor este procesată industrial în băuturi (vin, sucuri clarificate sau combinate), un interes deosebit reprezintă determinarea conținutului elemental al sucului, precum și transferul de elemente din sol și fructe în suc. Conform datelor obținute, sucurile analizate se caracterizează printr-un conținut mare de K, urmat de Ca, Cl, Na și Mg. Conținutul de microelemente a descrescut în următoarea ordine: $Fe > Br > Zn > Mn > Cr > Mo$. Nivelul elementelor de pământuri rare și metalelor toxice (Sb) în toate probele a fost mai mic de 0,01 mg/kg.

Valorile TF au fost calculate pentru a evidenția acumularea de elemente în următoarele sisteme: $TF_{Fr/S} = C_{frunze}/C_{sol}$, $TF_{F/S} = C_{fructe}/C_{sol}$, $TF_{F/Fr} = C_{fructe}/C_{frunze}$. Rezultatele obținute sunt prezentate în Fig. 4.3-4.4. Conform valorilor calculate, frunzele viței de vie acumulează din sol predominant Ca ($TF_{Fr/S} = 3,3$), Sr ($TF_{Fr/S} = 2,8$) și U ($TF_{Fr/S} = 1,0$) (Fig. 4.3). Strugurii au acumulat din sol K cu valoarea TF 0,92 iar pentru celelalte elemente TF a fost mai mic de 1,0, ceea ce indică lipsa acumulării lor în struguri. Din frunze în struguri se acumulează Cl, K, Sc, V, Ta și Th. Valorile pentru $TF_{suc/sol}$ și $TF_{suc/fructe}$ sunt prezentate în Fig. 4.9. Ca și în cazul strugurilor, în suc din sol se acumulează predominant K. Pentru marea parte a elementelor, valorile $TF_{S/F}$ au fost apropiate de 1,0, indicând lipsa pierderilor de micro și macroelemente în procesul tehnologic de prelucrare industrială a strugurilor. Cele mai mari valori au fost obținute pentru Na, Cs, Br și Co - 4,2, 2,4, 2,1 și 1,8, respectiv.

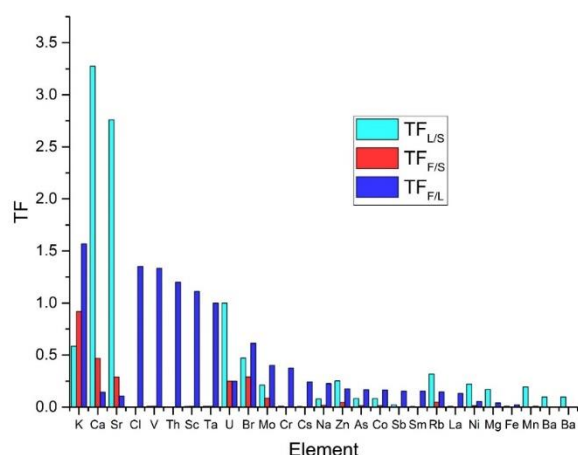


Fig. 4.3 Valorile factorilor de transfer în sistemul sol-frunze-struguri

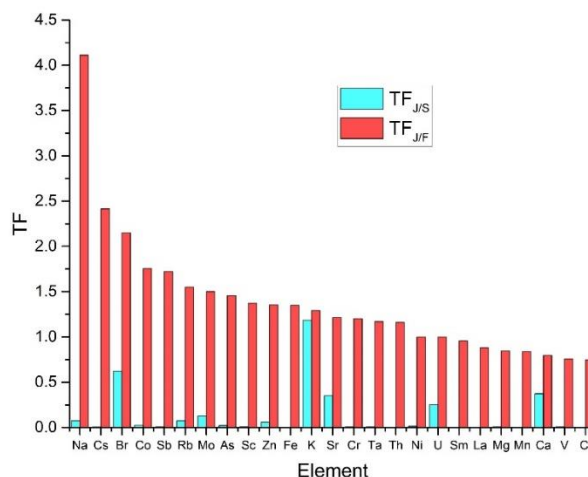


Fig. 4.4 Valorile factorilor de transfer în sistemul sol-suc de struguri

4.3 Determinarea elementelor majore și minore în fructele din diferite zone ale Moldovei folosind AAN și evaluarea provenienței acestora

Pentru a evidenția corelațiile dintre diferite tipuri de fructe și locul în care ele au fost cultivate, fructele au fost culese în patru zone ale RM: Sud-Est (Purcari), Sud (Cahul), Centru (Ialoveni) și Codru (Criuleni). Au fost culese următoarele specii și soiuri de fructe: în Purcari - struguri Merlot (P_m), Feteasca Neagră (P_f) și Saperav (P_s); în Cahul – struguri ”Muscat de Hamburg” (C_{mh}), ”Moldova” (C_{md}), mere (C_a) și prune (C_p); în Ialoveni – struguri ”Alb de Suruceni” (I_{as}), mere ”Golden” (I_{ag}) și prune ”Vengherca” (I_p); la Criuleni - struguri „Moldova” (I_{as}), mere (C_{ra}) și prune (C_{rp}).

AAN a permis determinarea a 22 de elemente (Na, Mg, Cl, K, Ca, Sc, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Br, Rb, Sr, Sb, Cs, Ba, La, Th și U) în probele de struguri, mere și prune analizate. Ca și în cazul fructelor colectate în satul Dănceni, K a fost elementul cel mai abundent în toate fructele analizate cu un conținut mediu de 38770 ± 5590 mg/kg, un maxim de 46200 mg/kg în merele din Criuleni și un minim de 27270 mg/kg în strugurii „Feteasca Neagra” din Purcari. Conținutul K în fructe a scăzut în următoarea ordine prune>mere>struguri. Calciul, al doilea element major, cu un conținut mediu de 4370 ± 2800 mg/kg, are un comportament diferit atingând o valoare maximă de 8450 mg/kg în strugurii „Feteasca Neagră” culeși în podgoria Purcari și o valoare minimă de 1110 mg/kg în merele din Cahul. Fructele din Criuleni au fost caracterizate printr-un conținut ridicat de Mg, în timp ce concentrația cea mai mică a acestui element a fost determinată în prunele din Cahul. Conținutul de Mg a variat între 590 mg/kg și 3000 mg/kg cu o valoare medie de 1360 ± 790 mg/kg. Concentrațiile de sodiu în fructele analizate au fost în intervalul 211-1820 $\mu\text{g/g}$ și valorile medii

au crescut în următoarea ordine prune>struguri>mere. Clorul a fost determinat în toate fructele, cu excepția strugurilor „Feteasca Neagră” din Purcari. Intervalul conținutului Cl a variat între 120 și 1720 mg/kg, cu o valoare medie de 630 ± 500 mg/kg, prunele prezentând cel mai mare conținut, iar merele - cel mai mic.

Fierul a avut cea mai mare concentrație dintre microelemente în toate fructele analizate, fiind urmat de Cu și Zn. Cel mai mare conținut Fe a fost determinat în struguri, urmați de mere și prune. Nivelurile de cupru din probe au variat între 10 și 41 $\mu\text{g/g}$, cu cea mai mare concentrație în strugurii „Merlot” din Purcari. Concentrația de zinc în probele analizate a variat între 3,3 $\mu\text{g/g}$ (mere din Cahul) și 43 $\mu\text{g/g}$ (struguri „Feteasca Neagră” din Purcari). Conținutul cel mai mic de Mn a fost determinat în merele din Criuleni (1,6 $\mu\text{g/g}$), iar cel mai mare - în strugurii „Muscat de Hamburg” din Cahul (8,6 $\mu\text{g/g}$). Conținutul mediu al Br în toate tipurile de fructe analizate a fost la același nivel. Cel mai mare conținut de Ni (2,03 $\mu\text{g/g}$) a fost determinat în prunele din Criuleni și cel mai mic - în prunele în Cahul (0,6 $\mu\text{g/g}$). Conținutul Co din fructele analizate a fost semnificativ mai mic în comparație cu alte elemente esențiale și s-a situat în intervalul 0,025-0,09 $\mu\text{g/g}$.

Dintre fructele selectate, cele mai mari concentrații As au fost determinate în merele din Cahul (0,2 $\mu\text{g/g}$) și cele mai mici - în struguri „Feteasca Neagră” din Purcari (0,036 $\mu\text{g/g}$). În strugurii „Merlot” din Purcari și toate fructele colectate în Criuleni, valorile As au fost mai mici decât limita de detecție a AAN.

În probele de sol au fost determinate opt elemente majore constitutive ale rocilor: Na, Mg, Al, Ca, Si, K, Mn și Fe, precum și 31 de microelemente: Sc, Ti, V, Cr, Co, Ni, Zn, As, Br, Rb, Sr, Zr, Mo, Cd, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Tm, Yb, Hf, Ta, W, Th și U. Valorile CF pentru Mn, Fe, Zn (Purcari), U (Ialoveni și Criuleni) au fost mai mici de 1,0 (Tabelul 4.4), indicând faptul, că solurile sunt practic necontaminate de aceste elemente. Valorile pentru V, Cr, Zn, As, Cd, Sb și U sunt cuprinse între 1,0 și 3,0 și indică o ușoară poluare a solului. Valorile obținute pentru Br indică o poluare moderată cu acest element. Valorile PLI au fost foarte asemănătoare pentru zonele analizate și indică un mediu nepoluat până la moderat poluat.

În toate fructele analizate cele mai mari valori ale TF au fost obținute pentru K, care a variat de la 1,79 în strugurii „Feteasca Neagră” din Purcari până la 2,9 în prunele din Criuleni. În strugurii „Muscat de Hamburg” și „Moldova” valorile TF calculate pentru Rb au fost mai mari sau aproape de 1,0. Au fost obținute valori relativ înalte ale TF pentru Ca (0,63), Sr (0,7) și Zn (0,76) în strugurii „Feteasca Neagră” din Purcari. Pentru alte elemente, inclusiv elemente considerate poluanți ai mediului, valorile TF au fost mai mici de 1,0.

Tabel 4.4 Datele experimentale pentru EF, CF, I_{geo}, și PLI

Element	EF				CF				I _{geo}			
	Purcari	Cahul	Ialoveni	Criuleni	Purcari	Cahul	Ialoveni	Criuleni	Purcari	Cahul	Ialoveni	Criuleni
V	1,36	1,44	1,24	1,40	1,16	1,13	1,19	1,14	-0,37	-0,41	-0,33	-0,39
Cr	1,38	1,48	1,31	1,39	1,18	1,16	1,11	1,14	-0,34	-0,37	-0,44	-0,40
Mn	0,91	1,20	0,97	0,87	0,78	0,94	0,82	0,71	-0,94	-0,67	-0,87	-1,08
Fe	0,81	0,87	0,86	0,84	0,69	0,68	0,73	0,68	-1,11	-1,14	-1,04	-1,13
Co	0,86	0,84	0,84	0,84	0,73	0,66	0,71	0,69	-1,03	-1,18	-1,07	-1,12
Ni	1,06	1,13	1,18	1,15	0,90	0,89	1,00	0,94	-0,73	-0,76	-0,58	-0,67
Zn	1,07	1,62	1,50	1,50	0,92	1,27	1,27	1,22	-0,71	-0,24	-0,24	-0,29
As	2,45	2,50	2,30	2,48	2,10	1,96	1,95	2,03	0,48	0,38	0,38	0,43
Br	9,55	7,89	7,25	7,04	8,19	6,19	6,15	5,75	2,45	2,04	2,03	1,94
Cd	2,44	2,35	2,29	2,81	2,09	1,84	1,94	2,30	0,48	0,30	0,37	0,61
Sb	3,09	3,53	3,30	3,58	2,65	2,77	2,80	2,93	0,82	0,88	0,90	0,96
U	1,40	1,41	1,13	1,22	1,20	1,10	0,96	0,99	-0,32	-0,44	-0,65	-0,59
PLI	1,39	1,38	1,37	1,36								

Aportul zilnic de metal (DIM) și valorile HQ au fost calculate pentru șapte elemente (Co, Fe, Mn, Ni, Zn, As și Sb), considerate poluanți ai mediului. Acumularea Co din fructele analizate a fost foarte mică. Cea mai mică acumulare a Fe a fost din fructele colectate în regiunea Criuleni, urmată de cea din fructele din Ialoveni, Purcari și Cahul. Acumularea Mn s-a schimbat în următoarea ordine struguri>mere>prune, în timp ce a Zn - în ordinea struguri>prune>măr. Bioacumularea elementelor toxice, As și Sb din fructele analizate, a fost foarte mică. Valorile HQ pentru toate elementele, cu excepția Sb în fructele colectate în Criuleni și Cahul, au fost sub 1,0, sugerând că fructele analizate sunt sigure pentru consum.

Pentru a obține mai multe informații cu privire la similitudini precum și la diferențe dintre fructele investigate a fost aplicată AD (Fig. 4.5). Rădăcina 1 a arătat o separare netă între mere și prune pe de o parte și struguri pe de altă parte, în timp ce Rădăcina 2 a arătat o discriminare între mere și prune și o suprapunere parțială între struguri și mere. Din acest punct de vedere, Rădăcina 1 și Rădăcina 2 au arătat o diferență netă între prune, mere, și struguri.

În plus, în grupul de struguri, podgoria Purcari a prezentat cea mai bună omogenitate, în timp ce Cahul, Ialoveni și Purcari s-au dovedit a fi destul de diferite. Analizând structura Rădăcinii 1 și Rădăcinii 2, poate fi remarcat că în timp ce în cazul Rădăcinii 1, doar K, Ca și Cu au o contribuție relativ semnificativă, în cazul Rădăcinii 2, contribuția provine din mai multe elemente: Cl, Ca, Fe, Cu, Zn, As și Rb.

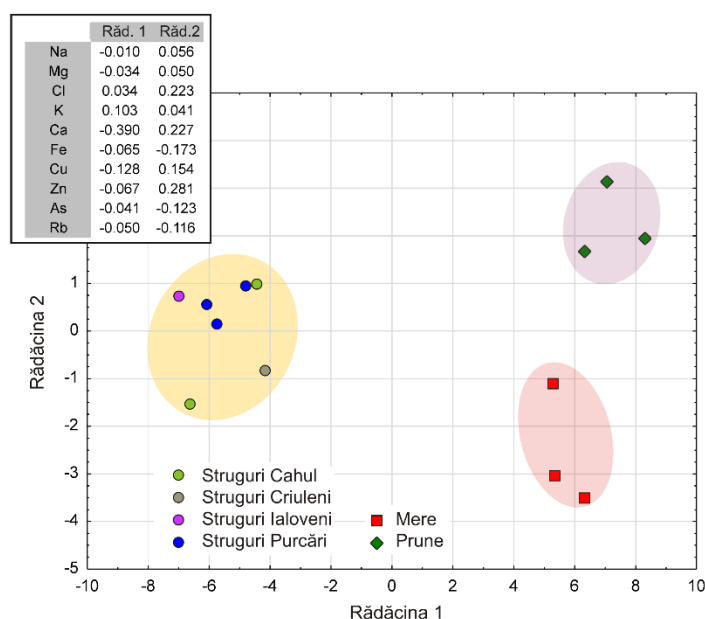


Fig. 4.5 Rezultatul analizei discriminante care ilustrează existența a trei grupuri, fiecare dintre ele constând din fructe dintr-o specie

4.4 Determinarea compoziției elementale a plantelor medicinale din familia *Lamiaceae* folosind AAN

Conținutul elemental al plantelor medicinale este afectat de caracteristicile geochimice ale solului, utilizarea îngrășămintelor și pesticidelor, condițiile climatice, vecinătatea companiilor industriale, activitatea agricolă extinsă și de capacitatea speciilor de plante medicinale de a acumula elemente chimice [17,18].

Concentrațiile macro și oligoelementelor în 45 de specii de plante din familia *Lamiaceae* colectate în RM au fost determinate folosind AAN. Părțile aeriene ale plantelor au fost colectate în faza de înflorire în cursul anului 2017 în subdiviziunea experimentală a colecției de plante medicinale din Grădina Botanică Națională (Institut) “Al. Ciubotaru”, Moldova.

Folosind AAN a fost posibil de a determina 26 de elemente majore și oligoelemente în plantele analizate. Conținutul de elemente majore în plantele analizate s-a schimbat în următoarea ordine $K > Ca > Mg > Cl > Na$ (Fig. 4.6a) și a fost la nivelul mg/kg, cu excepția Na ($\mu\text{g/g}$).

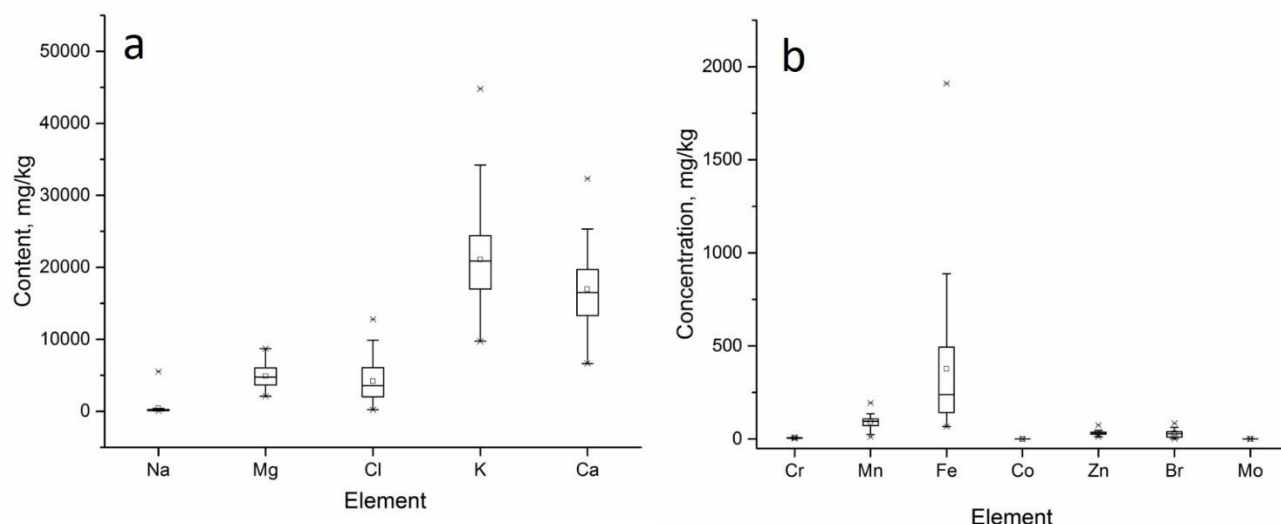


Fig. 4.6 Prezentarea grafică a conținutului de (a) macroelemente și (b) microelemente în plantele medicinale determinată prin AAN

Concentrația K în plante a variat de la 10700 $\mu\text{g/g}$ în *Melissa officinalis* până la 44800 $\mu\text{g/g}$ în *Lamium album*. Conținutul de Ca în plantele analizate a variat de la 6650 $\mu\text{g/g}$ în *Lavandula angustifolia* până la 32300 $\mu\text{g/g}$ în *Nepeta parviflora*. Conținutul cel mai mic al Mg a fost determinat în *Mentha verticillata* (2100 $\mu\text{g/g}$) iar cel mai mare - în *Salvia tesquicola* (8710 $\mu\text{g/g}$). Conținutul Cl în plantele analizate a variat considerabil, de la 208 $\mu\text{g/g}$ în *Salvia sclarea* până la 12800 $\mu\text{g/g}$ în *Mentha x gracilis 'Variegata'*. Dintre elementele majore, cele mai mici concentrații în plante au fost cele ale Na: 44,5 $\mu\text{g/g}$ (*Origanum virens*) - 5530 $\mu\text{g/g}$ (*Mentha x piperita citrata*).

Concentrațiile microelementelor esențiale Cr, Mn, Fe, Co, Zn, Mo și Br determinate în plantele analizate au variat semnificativ (Fig.4.6b). Fierul a fost cel mai abundent microelement în plante, conținutul său variind foarte mult - de la 1910 $\mu\text{g/g}$ în plante *Thymus citriodorus* „Aureus” până la 67 $\mu\text{g/g}$ în *Nepeta parviflora*. Nivelul Zn în plantele analizate a variat de la 13 $\mu\text{g/g}$ (*Scutellaria baicalensis*) până la 75 $\mu\text{g/g}$ (*Agastache urticifolia*). Concentrația minimă a Co a fost determinată în *Nepeta parviflora* (0,03 $\mu\text{g/g}$) și maximă - în *Thymus citriodorus 'Aureus'* (0,88 $\mu\text{g/g}$). Cromul a fost detectat numai în speciile *Ajuga genevensis*, *Origanum vulgare*, *Thymus commosus*, *Thymus vulgare* și *Mentha x gracilis 'Variegata'*. Conținutul Mn în probe a variat de la 12,7 $\mu\text{g/g}$ (*Lavandula angustifolia*) până la 194 $\mu\text{g/g}$, cu cea mai mare concentrație în *Salvia verticillate*. Conținutul Br în probe a variat între 2,0 $\mu\text{g/g}$ (*Thymus calcareus*) și 85 $\mu\text{g/g}$ în *Ocimum basilicum* și a fost mai mic decât limita maximă stabilită de USP pentru brom (< 125 $\mu\text{g/g}$).

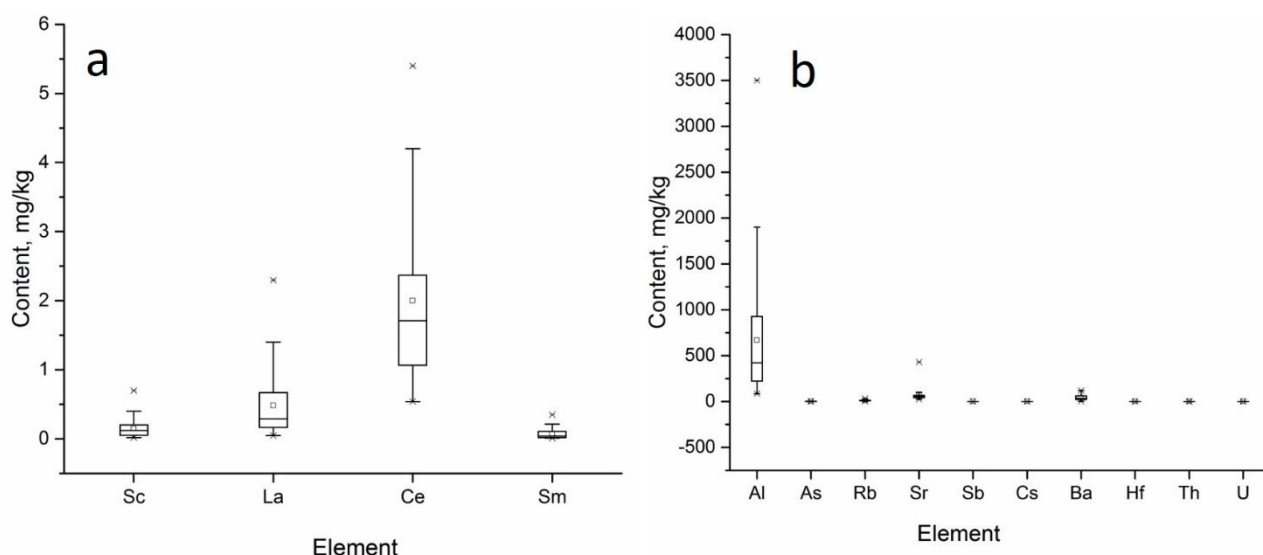


Fig. 4.7 Prezentarea grafică a conținutului de (a) pământuri rare și (b) elemente neesențiale în plantele medicinale determinate prin AAN

În plantele medicinale din Grădina Botanică, conținutul de Sb a fost în intervalul 0,01-0,2 $\mu\text{g/g}$. Toriul a fost acumulat în plantele analizate în intervalul 0,008-0,75 $\mu\text{g/g}$ și U - 0,005-0,16 $\mu\text{g/g}$.

Deoarece plantele medicinale sunt folosite inclusiv pentru prepararea ceaiurilor, iar elementele chimice pot fi transferate din plante în infuzii de ceai și mai departe în corpul uman, este foarte important de a determina aportul zilnic tolerabil (TDI) pentru elemente potențial toxice (Tabelul 4.5).

Tabel 4.5 Aportul zilnic tolerabil pentru elemente potențial toxice

	Element							
	As	Sb	Co	U	Br	Cr	Zn	Mn
	$\mu\text{g/zi/personă}$				mg/zi/personă			
TDI, adult cu 70 kg	6,7	0,3	2,5	0,4	0,3	0,05	0,3	0,9
TDI, adult cu 70 kg	5,3	0,26	2,0	0,36	0,24	0,04	0,25	0,7
TDI conform OMS	2,1	6	11	0,6	70	0,2	1	3

Valorile TDI calculate nu au depășit doza zilnică stabilită de OMS. Singurul element a căruia valori medii a TDI au depășit nivelul permis a fost As. Rezultatele obținute au arătat că plantele medicinale trebuie folosite cu atenție ținând cont de posibilul impact negativ asupra sănătății.

5. ELABORAREA SORBENȚILOR PRIETENOȘI MEDIULUI PENTRU TRATAREA APELOR REZIDUALE

5.1 Îndepărtarea metalelor din sisteme model folosind *Spirulina platensis*.

Două tipuri de biomasă *Spirulina platensis* (*S. platensis*): unul achiziționată de la compania „Biosolar MSU” (Moscova, Rusia) și cel de-al doilea obținut de la Institutul de Microbiologie și Biotehnologie (Chișinău, RM) au fost aplicate pentru îndepărtarea ionilor de Ag(I), Pb(II), Ni(II), Zn(II), Cr(III), Cr(VI) și Re(VII) din efluenții sintetici. Experimentele de biosorbție au fost efectuate variind pH-ul (1,0-6,0), cantitatea de biosorbent (2,0-20 g/L), concentrația inițială a metalului (5-100 mg/L), timpul de contact (3-120 min) și temperatura de reacție (20-50 °C). Toate experimentele au fost efectuate în trei repetări, iar în continuare s-a operat cu valorile medii ale datelor obținute experimental. Eficiența sorbției metalului a fost determinate folosind AAN și AAS.

pH-ul este unul dintre cei mai importanți parametri care influențează biosorbția ionilor de metal. Efectul acestuia asupra eficienței de îndepărtare a metalelor este prezentat în Fig. 5.1. Îndepărtarea maximă a Pb(II) din soluție (88-89%) a fost atinsă la intervalul de pH 3,0-5,0 și a Ag(I) la pH 3,0, ceea ce corespunde îndepărtării a 49% de ioni de Ag. Sorbția maximă a Zn(II) (0,85 mg/g) a avut loc la un interval de pH 4,0-6,0 și a Ni(II) (760 ug/g) - la pH-ul 4,0. Eliminarea maximă a Cr(III) a fost atinsă la pH-ul 3,0 (74%), în timp ce pH-ul 2,0 a fost optim pentru îndepărtarea Cr(VI) (68%) și a reniului (99%).

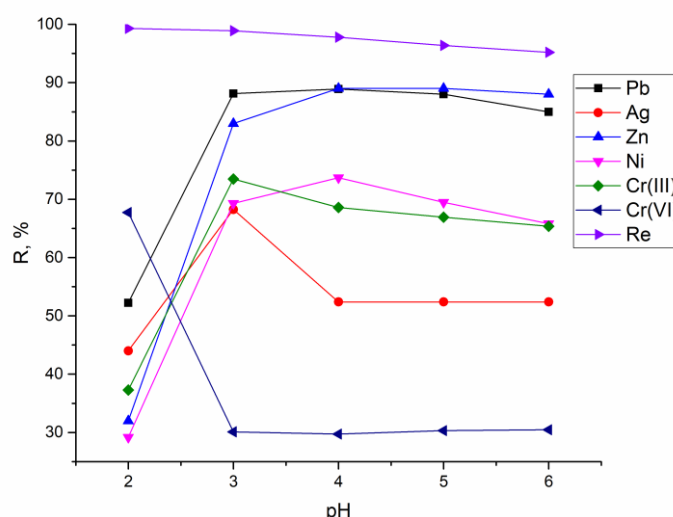


Fig. 5.1 Eficiența de îndepărtare a ionilor de metal în funcție de pH (20 °C; C_i 10 mg/L; masa sorbentului 10 g/L; timp de contact o oră).

Cu creșterea cantității de biomasă de *S. platensis* de la 2 la 20 g/L eficiența de îndepărtare a Pb(II) a crescut de la 54% până la 88%, iar adsorbția a scăzut de la 2,5 până la 0,4 mg/g. Adsorbția

maximă a ionilor de argint de către *S. platensis* de 14 mg/g a fost atinsă la cea mai mică concentrație de biosorbent de 2,0 g. Ionii de zinc au fost îndepărtați eficient la toate concentrațiile de sorbent. Eficiența de îndepărtare a Cr(VI) a variat de la 37% până la 67% la creșterea concentrației biosorbentului de la 2,0 până la 14 g/L.

Odată cu creșterea concentrației inițiale a Pb(II) și Zn(II) în soluție de la 5 până la 100 mg/L, capacitatea de îndepărtare a ionilor de către *S. platensis* a crescut de la 0,23 până la 7,24 mg/g pentru plumb și de la 0,8 până la 4,9 mg/g pentru zinc. Creșterea concentrației de argint în soluție de la 5 până la 30 mg/L a dus la o creștere a capacității de sorbție a biomasei de la 0,8 până la 3,7 mg/g. Cantitatea de nichel adsorbită de biomasa spirulinei a fost proporțională concentrației inițiale a Ni(II) în soluție, capacitatea maximă de adsorbție fiind de 4,2 mg/g.

Creșterea concentrației de crom în soluție de la 10 până la 200 mg/L a dus la creșterea cantității de crom adsorbit pe biomasă de la 1,2 până la 11,2 mg/g pentru Cr(III) și de la 0,6 până la 9,5 mg/g pentru Cr(VI). La concentrația de reniu în soluție de 100 mg/L, conținutul său în biomasă a atins valoarea de 4,6 mg/g.

Pentru caracterizarea echilibrului de adsorbție au fost folosite izoterme Langmuir, Freundlich și Temkin. Valorile coeficientului de determinare (R^2) au indicat că izoterme Langmuir și Freundlich pot fi folosite pentru a descrie echilibrul de biosorbție pentru toate elementele (Tabelul 5.1). Aplicabilitatea celor două modele sugerează că biosorbția ionilor metalici de către biomasa spirulinei implică mai multe mecanisme.

Timpul este un parametru important care influențează biosorbția metalelor. Biosorbția maximă a Pb(II) a fost atinsă după 45 de min de contact sorbent-sorbat, în timp ce timpul optim pentru biosorbția Ag(I) și Zn(II) este 5 și 30 de min, respectiv. Capacitatea de biosorbție a *S. platensis* față de ionii de nichel a crescut odată cu creșterea timpului de contact și aproape 68% de nichel a fost îndepărtat de biomasă în primele 30 de min de interacțiune a sorbentului cu sorbat. Cantitatea maximă a Cr(III) și Cr(VI) a fost îndepărtată în 30 și 45 min de contact. Cea mai mare viteză de sorbție a fost atinsă pentru reniu, timp de 1 min 94% de Re(VII) a fost îndepărtat din soluție.

Patru modele, pseudo-ordin 1 (PFO), pseudo-ordin 2 (PSO), modelul Elovich (EM) și modelul difuzie intraparticule Weber-Morris (IPM), au fost aplicate pentru a descrie cinetica sorbției. Valorile coeficienților de determinare corespunzători, precum și parametrii cinetici ai sorbției metalelor pe biomasa de *S. platensis* sunt prezentate în Tabelul 5.2.

Tabel 5.1 Parametrii izotermelor pentru biosorbția ionilor metalici de către biomasa de *Spirulina platensis*

Element	Model					
	Freundlich		Temkin		Langmuir	
Pb	R ²	0,99	R ²	0,86	R ²	0,99
	K _f , mg/g	0,19	a _T , L/g	0,22	q _m , mg/g	11,1
	n	1,25	b _T	1,23	b, L/mg	0,01
Ag	R ²	0,87	R ²	0,82	R ²	0,98
	K _f , mg/g	0,15	a _T , L/g	0,23	q _m , mg/g	31,6
	n	1,05	b _T	1,34	b, L/mg	0,004
Zn	R ²	0,94	R ²	0,76	R ²	0,99
	K _f , mg/g	0,06	a _T , L/g	0,15	q _m , mg/g	7,1
	n	1,1	b _T	1,81	b, L/mg	0,014
Ni	R ²	0,99	R ²	0,86	R ²	0,99
	K _f , mg/g	0,1	a _T , L/g	0,17	q _m , mg/g	13,4
	n	1,22	b _T	2,1	b, L/mg	0,006
Cr(III)	R ²	0,95	R ²	0,9	R ²	0,99
	K _f , mg/g	0,38	a _T , L/g	0,12	q _m , mg/g	25,0
	n	1,57	b _T	0,78	b, L/mg	0,005
Cr(VI)	R ²	0,99	R ²	0,86	R ²	0,985
	K _f , mg/g	0,09	a _T , L/g	0,08	q _m , mg/g	16,8
	n	1,13	b _T	0,83	b, L/mg	0,004
Re	R ²	0,99	R ²	0,58	R ²	0,99
	K _f , mg/g	0,17	a _T , L/g	0,63	q _m , mg/g	142,9
	n	1,02	b _T	0,90	b, L/mg	0,001

Valorile mari ale R² (0,99) obținute pentru modelele pseudo-ordin 2 și diferența mică între capacitatea de adsorbție teoretică și cea experimentală indică aplicabilitatea acestui model pentru a descrie biosorbția Pb(II), Zn(II), Ni(II) și Cr(VI). Pentru Cr(III) modelul pseudo-ordin 1 descrie cel mai bine datele experimentale, în timp ce pentru Ag(I) și Re(VII) au fost aplicabile ambele modele, diferențele dintre q_{e,exp} și q_{e,cal} fiind nesemnificative. Modelul Elovich a fost aplicabil pentru a descrie biosorbția Ni(II) și Cr(VI). Pentru modelul de difuzie intraparticule coeficienți de corelație au fost relativ mici, între 0,17 și 0,51.

Efluenții industriali sunt des deversați la temperaturi relativ ridicate; astfel, temperatura este un parametru important care afectează capacitatea de biosorbție a sorbentului. O eficiență maximă de îndepărtare a Pb(II), corespunzătoare cu 93% a fost obținută la temperatura de 30°C. În cazul argintului, creșterea temperaturii duce la scăderea capacității de adsorbție de la 1,74 până a 1,20 mg/g. Biosorbția maximă de 960 μgZn/g a fost obținută la 50°C. Creșterea temperaturii a avut un efect opus asupra biosorbției Ni(II), Cr(III) și Cr(VI), ducând la o scădere a eficienței de biosorbție. De exemplu, cu creșterea temperaturii de la 20 până la 50°C, capacitatea de biosorbție a biomasei pentru Ni(II) a scăzut de la 883 μg/g la 762 μg/g.

Table 5.2 Parametrii cinetici pentru biosorbția ionilor metalici pe biomasa de *S. platensis*

Element	Modele cinetice							
	PFO		PSO		EM		IPM	
Pb	R ²	0,98	R ²	0,99	R ²	-	R ²	0,39
	q _e , mg/g	0,74	q _e , mg/g	0,77	α, mg/g·min	-	k _{diff}	0,07
	k ₁ , min ⁻¹	0,70	k ₂ , g/mg·min	2,42	β, g/min	-	C _i	0,39
	q _{exp} , mg/g	0,78						
Ag	R ²	0,99	R ²	0,99	R ²	-	R ²	0,31
	q _e , mg/g	2,49	q _e , mg/g	2,49	α, mg/g·min	-	k _{diff}	0,17
	k ₁ , min ⁻¹	138	k ₂ , g/mg·min	4,15	b, L/mg	-	C _i	1,19
	q _{exp} , mg/g	2,5						
Zn	R ²	0,98	R ²	0,99	R ²	-	R ²	0,38
	q _e , mg/g	0,85	q _e , mg/g	0,88	α, mg/g·min	-	k _{diff}	0,08
	k ₁ , min ⁻¹	0,85	k ₂ , g/mg·min	2,59	b, L/mg	-	C _i	0,46
	q _{exp} , mg/g	0,89						
Ni	R ²	0,98	R ²	0,99	R ²	0,99	R ²	0,5
	q _e , mg/g	0,66	q _e , mg/g	0,69	α, mg/g·min	615	k _{diff}	0,07
	k ₁ , min ⁻¹	0,5	k ₂ , g/mg·min	1,5	b, L/mg	19	C _i	0,23
	q _{exp} , mg/g	0,68						
Cr(III)	R ²	0,99	R ²	0,90	R ²	0,98	R ²	0,51
	q _e , mg/g	1,37	q _e , mg/g	1,29	α, mg/g·min	315	k _{diff}	0,14
	k ₁ , min ⁻¹	0,43	k ₂ , g/mg·min	9,73	b, L/mg	8,2	C _i	0,6
	q _{exp} , mg/g	1,41						
Cr(VI)	R ²	0,98	R ²	0,99	R ²	0,99	R ²	0,5
	q _e , mg/g	0,62	q _e , mg/g	0,64	α, mg/g·min	373	k _{diff}	0,06
	k ₁ , min ⁻¹	0,47	k ₂ , g/mg·min	1,49	b, L/mg	19,9	C _i	0,27
	q _{exp} , mg/g	0,64						
Re	R ²	1,00	R ²	1,00	R ²	-	R ²	0,17
	q _e , mg/g	0,96	q _e , mg/g	0,96	α, mg/g·min	-	k _{diff}	0,08
	k ₁ , min ⁻¹	4,6	k ₂ , g/mg·min	9,39	b, L/mg	-	C _i	0,53
	q _{exp} , mg/g	0,96						

Parametrii termodinamici precum variația energiei libere Gibbs (ΔG° , kJ/mol), variația entalpie (ΔH° , kJ/mol) și variația entropiei (ΔS° , J/mol·K) au fost calculați pentru aprecierea fezabilității și naturii procesului de adsorbție. Valorile obținute sunt prezentate în Tabelul 5.3.

Valorile negative ale ΔG° obținute pentru toate elementele indică fezabilitatea și natura spontană a procesului de adsorbție. Valoarea ΔH° negativă obținută pentru plumb, argint, crom(III) și crom(VI) a relevat că procesul de adsorbție a fost exotermic, iar pentru zinc și nichel – endotermic. Biosorbția argintului de către biomasa spirulinei a fost predominant fizică, în timp ce pentru celelalte elemente poate fi considerată ca un proces de adsorbție fizico-chimic.

Biosorbția metalelor include mai multe procese: legarea metalului de grupuri funcționale, schimbul de ioni și microprecipitarea. Astfel, grupările OH, C=O și P=O pot participa în biosorbția ionilor de plumb pe biomasa spirulinei. Biosorbția de nichel a fost însoțită de scăderea conținutului de Na, K, Fe, As, Br și Sr în biomasă, indicând participarea acestora în procesul de schimb de ioni.

Tabel 5.3 Valorile parametrilor termodinamici ai procesului de adsorbție a ionilor metalelor pe biomasa de *S. platensis*.

Temperatura	ΔG	ΔH	ΔS	Temperatura	ΔG	ΔH	ΔS
Pb				Ni			
293	-1,53	-0,83	34,8	293	-3,83	3,9	26,4
303	-1,87			303	-4,09		
313	-2,2			313	-4,35		
323	-2,5			323	-4,62		
Ag				Cr(III)			
293	-8,35	-19,24	-37,15	293	-11,24	-11,1	0,35
303	-7,98			303	-11,25		
313	-7,61			313	-11,25		
323	-7,24			323	-11,25		
Zn				Cr(VI)			
293	-10,9	1,33	41,8	293	-9,01	-8,4	2,1
303	-11,3			303	-9,03		
313	-11,7			313	-9,05		
323	-12,1			323	-9,08		

5.2 Îndepărtarea metalelor din efluenții industriali folosind adsorbenți biologici

5.2.1 Îndepărtarea metalelor din efluenți care conțin zinc folosind adsorbenți biologici

Spirulina platensis

Efluentul industrial, care conține zinc în concentrație de 45 mg/L (pH 6,5) a fost preluat de la unitatea de galvanizare a companiei „Atom”, care produce un volum mare de piese din oțel pentru construcții, rezervoare dedicate și vase, inclusiv cele operate sub presiune și în medii agresive. Efluentul industrial a fost colectat direct după procesul de galvanizare. Conform datele prezentate în Fig. 5.2 se poate observa că cantitatea maximă de zinc 2,74 mg/g, care corespunde 61%, a fost adsorbită din efluent de către *S. platensis* în 30 min de contact a sorbentului cu sorbat.

Pentru a crește eficiența îndepărtării zincului din efluent, procesul a fost studiat la concentrațiile de biosorbent de 10-60 g/L (Fig. 5.3). Creșterea concentrației de biomasă a dus la creșterea îndepărtării zincului de la 61 până la 83%. Îndepărtarea maximă a zincului (83%) a fost atinsă la cantitatea de adsorbent de 60 g/L. Cu toate acestea, diferența în capacitatea biomasei de îndepărtare a ionilor de zinc la cantitatea de sorbent de 40 și 60 g/L a fost de doar 3%. Prin urmare, utilizarea 40 g/L de biosorbent este justificată în scopuri economice.

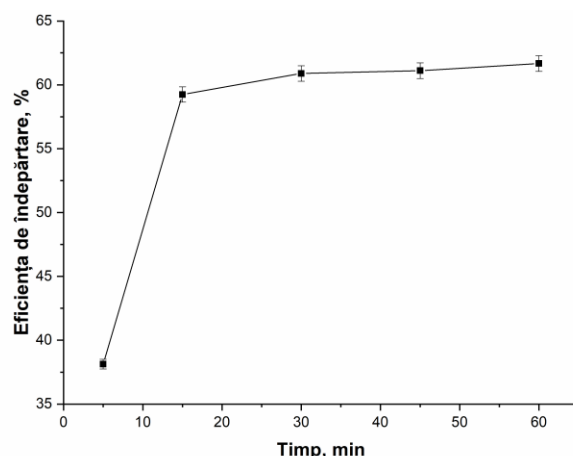


Fig. 5.1 Efectul timpului de contact asupra sorbției ionilor de zinc din apele reziduale de către biomasa de *S. platensis* (T 20 °C; C_i 45 mg/L; pH 6.5; cantitatea sorbentului 10 g/L).

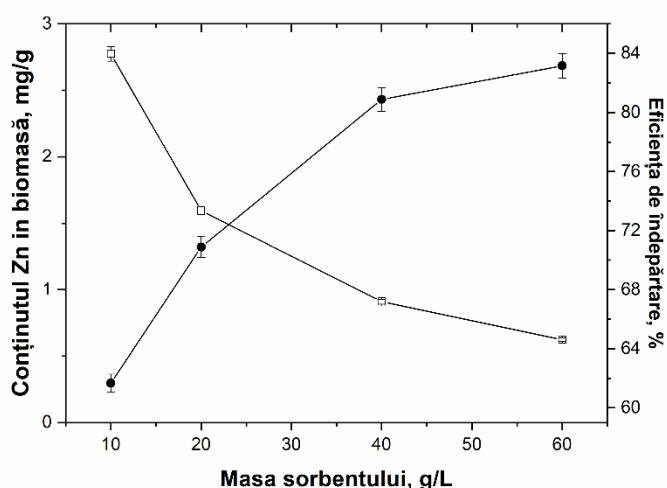


Fig. 5.3 Efectul cantității biosorbentului asupra capacității de biosorbție și a eficienței de îndepărtare a ionilor de zinc din apele uzate de către biomasa de *S. platensis* (T 20 °C; C_i 45 mg/L; pH 6.5; timp de contact o oră).

Saccharomyces cerevisiae

Drojdiiile *Saccharomyces cerevisiae* (*S. cerevisiae*) sunt unul dintre biosorbentii economici obținuți ca produs secundar al industriei de fermentație. Ca biosorbent au fost utilizate drojdii *S. cerevisiae* obținute de la compania de bere Efes Vitanta Moldova (Chișinău, Republica Moldova).

În experimentele cu *S. cerevisiae*, efluentul care conținea zinc și alți ioni de metale a fost obținut de la aceeași companie ca și în cazul experiențelor cu utilizarea spirulinei. Variația valorilor pH-ului (2,0-6,0) la concentrația de sorbent de 10 g/L a permis reducerea concentrațiilor tuturor elementelor, cu excepția zincului în efluent sub valorile maxim admisibile (MPC). Pentru a obține îndepărtare maximă a zincului, experimentul a fost efectuat în schema ulterioară cu adăugarea unei

noi cantități de sorbent la efluent. În prima etapă a fost adăugat sorbent în cantități cuprinse între 20 și 40 g/L la 100 mL de efluent la pH-ul inițial al efluentului (6,0). În a doua etapă, 1,0 g/L sau 10 g/L de biomasă nouă au fost adăugate la efluentul, obținut după prima etapă. Sistemul se supune agitării timp de 60 de min.

Creșterea concentrației de sorbent în prima etapă de la 10 la 40 g/L a dus la o creștere a capacității de îndepărtare a zincului de către drojdii de la 44 până la 72% (Fig. 5.4a). Adăugarea a 1,0 g/L de biosorbent la efluentul tratat Fig.5.4b) a dus la eliminarea a 17% din ionii de zinc în toate variantele experimentale, în timp ce adăugarea a 10 g/L de biosorbent a dus la sorbția a 47%-52% de zinc pe celulele de drojdii. Prin urmare, folosind schema cu două etape a fost posibilă îndepărtarea a 72-85% din ionii de zinc din efluent.

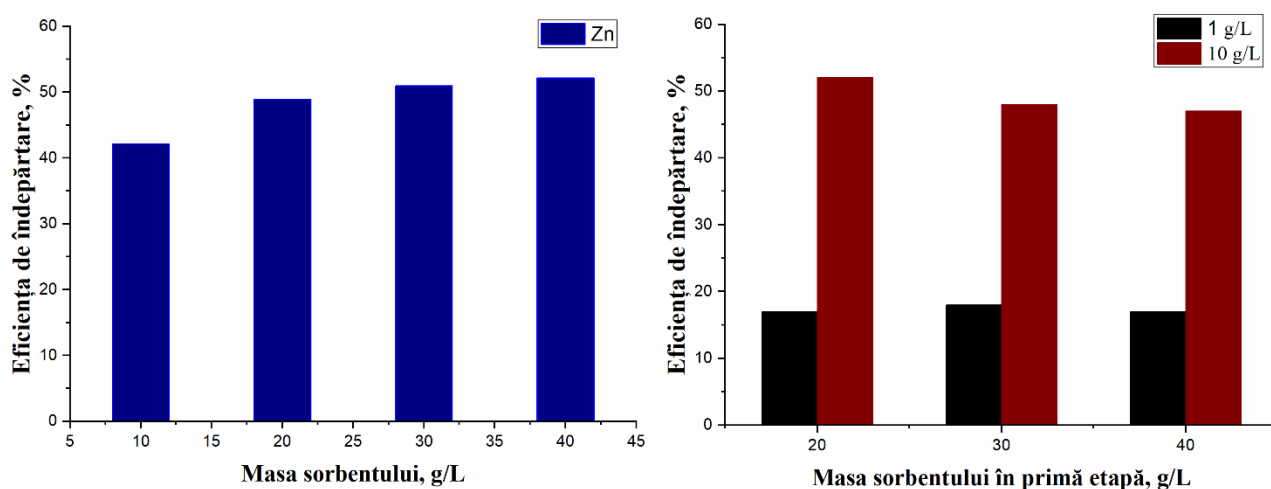


Fig. 5.4 Îndepărtarea ionilor de zinc din efluentul industrial la diferite doze de adsorbent (T 20 °C; timp de contact o oră).

Experimentele efectuate au arătat că schema optimă pentru a atinge îndepărtarea maximă a zincului este următoarea: adăugarea a 20 g/L de biomasă de drojdie în prima etapă și 10 g/L în a doua etapă de tratare a efluentului.

5.2.2 Îndepărtarea metalelor din efluenți care conțin nichel folosind adsorbenți biologici

Spirulina platensis

A fost investigată aplicabilitatea biomasei de *S. platensis* pentru îndepărtarea ionilor de nichel din două tipuri de efluenți industriali care conțin nichel în concentrație de 14,1 mg/L și 117 mg/L, respectiv (pH-ul ambilor efluenți a fost 6,0). Efluenții au fost obținuți din unitățile de galvanizare ale Asociației de producție științifică „Atom” (Dubna, Rusia).

Eficiența îndepărtării ionilor de nichel din primul efluent a fost studiată folosind AAS, în timp ce acumularea acestuia în biomasă a fost urmărită prin AAN. Datele AAS au arătat că în timp

de 60 de min 66% de nichel au fost îndepărtate din efluent industrial. Conținutul de nichel în biomasă a crescut de la 5 $\mu\text{g/g}$ până la 625 $\mu\text{g/g}$ (Fig. 5.5).

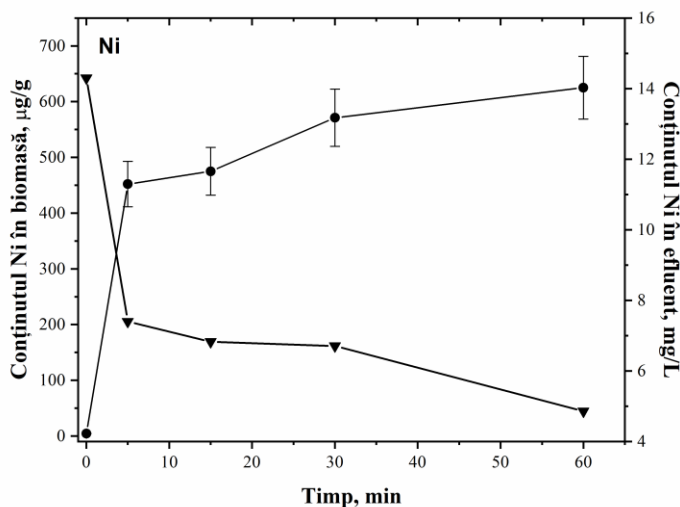


Fig. 5.5 Conținutul de nichel în biomasă de *S. platensis* și în efluentul industrial versus timpului de contact (T 20 $^{\circ}\text{C}$; Ci 14.1 mg/L; pH 6; timp de contact o oră).

Datele AAN au arătat că, pe lângă nichel, biomasă *S. platensis* a îndepărtat din apă reziduală fier, zinc și bariu. Astfel, cantitatea de fier și bariu în biomasă a crescut de două ori în comparație cu martor, iar cea a zincului – de 1,5 ori, indicând posibilitatea utilizării spirulinei pentru tratarea complexă a apelor uzate.

În cazul celui de-al doilea efluent datorită concentrației mai mari de nichel, procesul de îndepărtare a acestuia a fost studiat la cantități de biomasă de 6-40 g/L. Odată cu creșterea dozei de sorbent de la 6,0 până la 40 g/L, eficiența de îndepărtare a nichelului a crescut de la 42 până la 68%, cu toate acestea, creșterea concentrației de sorbent de la 20 până la 40 g/L a dus la creșterea eliminării nichelului doar cu 2%. Deoarece concentrația de nichel în efluent a fost relativ înaltă este rezonabil ca efluentul să fie tratat mai întâi într-un mod chimic pentru a reduce concentrația de nichel și apoi să se aplice biomasă de spirulina pentru post-tratarea efluentului sau să se folosească schema ulterioară de tratare a efluentului în mai multe etape cu adăugarea unei cantități noi de sorbent la fiecare etapă.

Saccharomyces cerevisiae

În cazul *S. cerevisiae*, efluentul care conținea nichel și alți ioni de metal, a fost obținut de la aceeași companie („Atom”). Îndepărtarea metalului a fost dependentă de pH-ul efluentului. Astfel, îndepărtarea maximă a metalelor prezente în formă anionică - molibden și crom, a fost atinsă la pH-ul 3,0 - 55 și 75%, respectiv. Îndepărtarea maximă a fierului și a cobaltului a avut loc

la pH-ul 3,0. Nichelul și stronțitul au fost mai bine îndepărtați la pH-ul 6,0: 42% și 10%, respectiv, iar zincul - la pH-ul 7,0 (52%).

Pentru a reduce conținutul de nichel în efluent a fost aplicată schema ulterioară cu adăugarea a noi cantități de sorbent. În prima etapă, creșterea concentrației de biomasă de la 10 până la 40 g/L a dus la creșterea îndepărtării nichelului de la 42 la 52%. La adăugarea a 1,0 g/L de biomasă de drojdii la a doua etapă, îndepărtarea nichelului a constituit 5,7% (prima etapă 20 g/L), 15% (prima etapă 30 g/L) și 18% (prima etapă 40 g/L), astfel, îndepărtarea totală au constituit 54%, 66%, și 71% respectiv. Adăugarea a 10 g/L de biomasă nouă a dus la eliminarea a 16% (prima etapă 20 g/L), 31% (prima etapă 30 g/L) și 26% (prima etapă 40 g/L) de ioni de nichel. Astfel, îndepărtarea cumulată a constituit 65%, 82% și 78%, respectiv (Fig. 5.5).

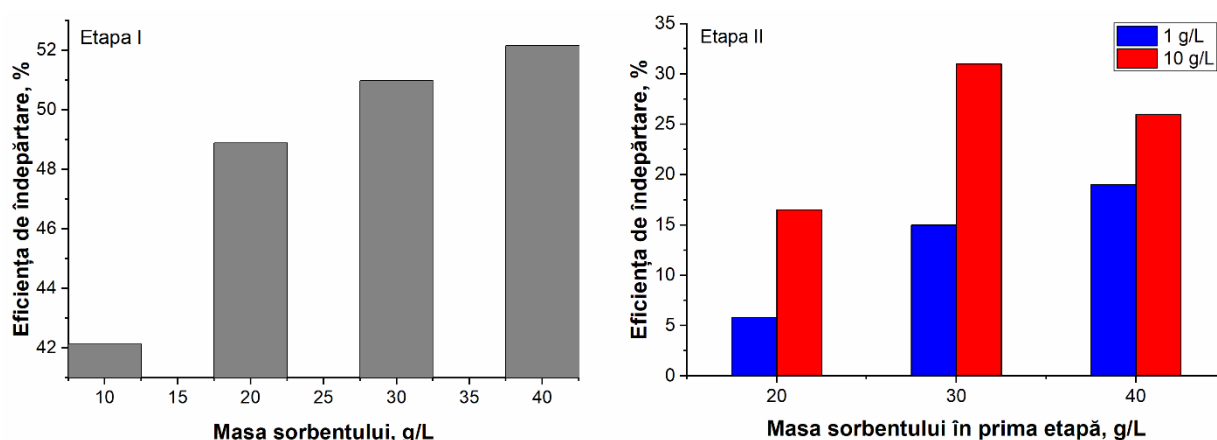


Fig. 5.5 Îndepărtarea ionilor de nichel din efluent versus cantitatea de adsorbent (T 20 °C; timpul de contact 1 oră)

Biofilm *Shewanella xiamenensis* plasat pe zeolit

Pentru tratarea aceleiași efluent a fost utilizat biofilmul *Shewanella xiamenensis* plasat pe zeolit. Îndepărtarea nichelului a fost foarte mică - 17% la pH-ul 6,0. Pentru a îmbunătăți îndepărtarea nichelului, cantitatea de biomasă a fost mărită de la 0,5 până la 2,0 g (Figura 5.6). Creșterea masei de biosorbent a dus la creșterea îndepărtării Ni(II), de la 17% (doza de sorbant 0,5 g) până la 27% (la doza de sorbant 2,0 g). Creșterea de patru ori a dozei de sorbent a dus la o creștere a îndepărtării nichelului cu doar 10 %.

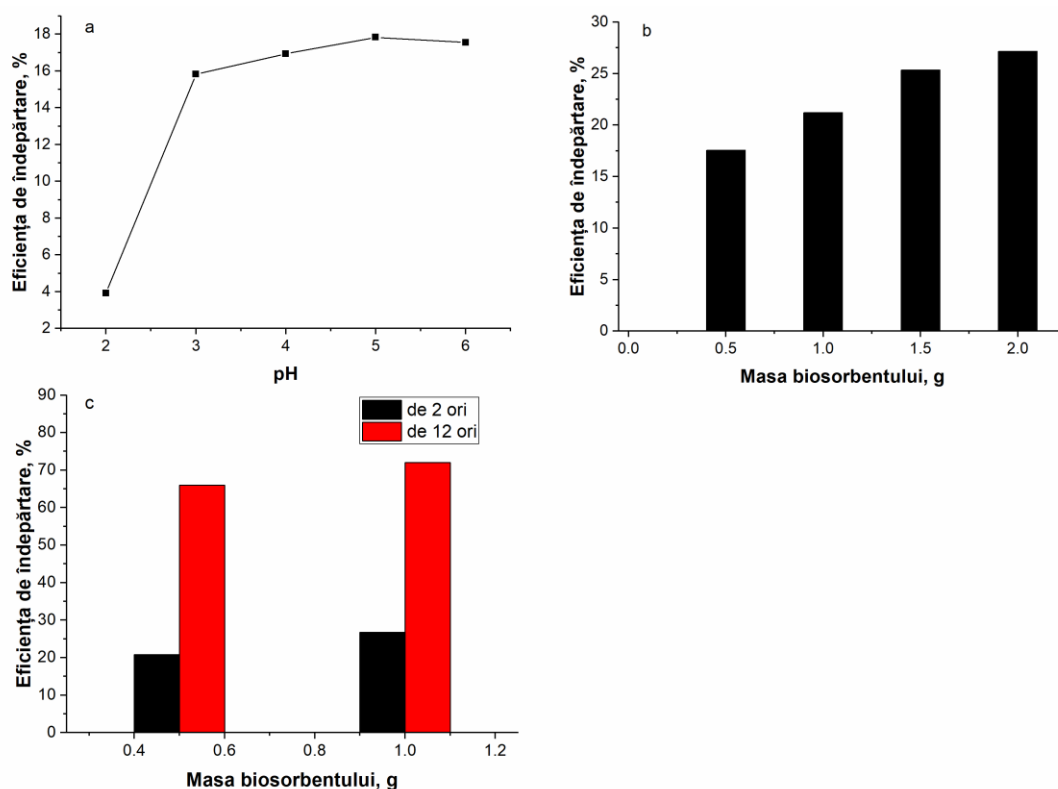


Fig. 5.6 Efectul diferitor parametri asupra îndepărtării Ni(II) din efluentul industrial: (a) pH, (b) doza sorbentului (efluentul inițial), (c) doza sorbentului (efluentul diluat).

Deoarece a fost demonstrat că sorbentul studiat este mai eficient la concentrații mici ale nichelului în soluție, în următorul experiment efluentul a fost diluat de două și douăsprezece ori și s-a adăugat 0,5 sau 1,0 g de sorbent. La o doză de sorbent de 1,0 g, 26% de Ni(II) au fost îndepărtate din soluție; cu toate acestea îndepărtarea Ni(II) după o diluție de 12 ori a crescut până la 66% la o doză de sorbent de 0,5 g și la 72% la o doză de sorbent de 1,0 g (Fig. 5.6c). Se poate constata, că biofilmul *Shewanella xiamenensis* plasat pe zeolit poate fi utilizat doar pentru post-tratarea apelor reziduale.

5.2.3 Îndepărtarea metalelor din efluenți care conțin crom folosind adsorbenți biologici

Spirulina platensis

Două tipuri de efluenți industriali: primul care conține crom în concentrație de 9,4 mg/L, împreună cu alte metale precum bariu, cobalt, cupru, fier, scandiu, stronțiu și zinc, și al doilea cu concentrație de crom de 27 mg/L au fost obținute de la unitățile de galvanizare ale companiei „Atom”. Efluenții industriali au fost colectați direct după procesul de galvanizare, pH-ul ambilor efluenți a fost 4,0.

Conform datelor AAS (Fig. 5.7), timpul necesar pentru absorbția maximă a cromului (aproape 100%) de către biomasa de *S. platensis* a fost de 15 min. Datele AAN au arătat că pe lângă crom, spirulina a absorbit ionii de fier, cupru și nichel. Concentrația fierului în biomasă a crescut de două ori și a nichelului - de 45 de ori în comparație cu biomasa martor. Conținutul de cupru în biomasa nativă a fost sub limita de detecție a metodei, iar concentrația sa în biomasă a atins valoarea de 250 $\mu\text{g/g}$ după 45 min de contact a sorbentului cu sorbatul.

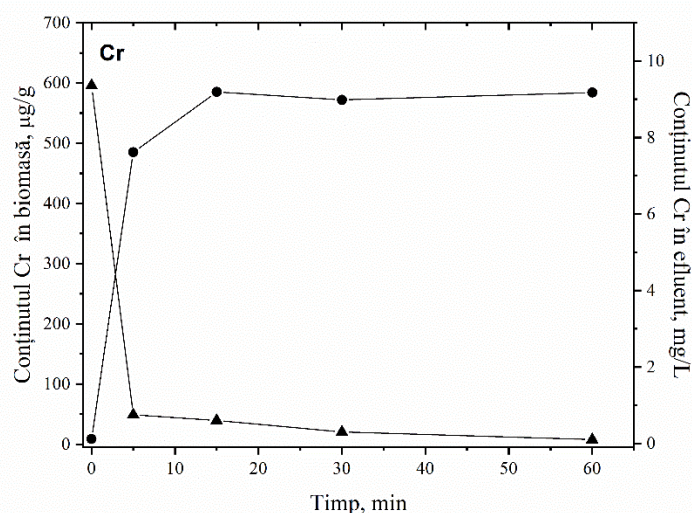


Fig. 5.7 Conținutul cromului în biomasa de *S. platensis* și în efluentul industrial versus timpul de contact (T 20°C; C₀ 9,4 mg/L; doza sorbentului 10 g/L, pH 4,0).

5.2.4. Îndepărtarea metalelor din efluenții care conțin reniu folosind adsorbenți biologici

Spirulina platensis

Doi efluenți industriali, care conțin reniu au fost preluați la diferite etape de ieșire, de la compania de minereu polimetalic (Rusia). Datele prezentate în tabelul 5.4 au arătat că pentru ambii efluenți eficiența de îndepărtare a reniului de către *S. platensis* a fost aproape aceeași - 51-55%. Capacitatea relativ joasă de îndepărtare a reniului de biomasa de spirulină obținute pentru efluenți poate fi explicată prin concurența ionilor prezenți pentru locurile de legare și concentrația mai mare de reniu în comparație cu experimentele pe soluții model.

Tabel 5.4 Eficiența de îndepărtare a reniului din efluenți industriali.

	C _i , mg/L	C _f , mg/L	Q, mg/g	Eficiența, %
Efluent I	0,7	0,34	0,069	51
Efluent II	20	8,9	2,23	55

5.2.5 Îndepărtarea metalelor din efluent complex

Spirulina platensis

Apa reziduală cu un conținut chimic complex, care conține următoarele metale: Al, Ba, Cr, Fe, Sr și Zn în diferite concentrații (pH=6,0) a fost obținută de la unitățile de galvanizare ale Corporației de rachete tactice (Dubna, Rusia). Datele obținute folosind AAN au arătat că cantitatea maximă de metale a fost adsorbită de biomasă spirulinei în primele 5-30 min de interacțiune a biomasei cu efluentul, apoi a fost atinsă starea de echilibru.

În timpul indicat, 100% din bariu și 94% din fier au fost îndepărtate din efluent (Tabelul 5.5). Eficiența îndepărtării stronțului și aluminiului din efluent a fost mai mică - 68% și 60%, respectiv. Concentrația de zinc în apele uzate a scăzut cu 50%. Deși cromul a fost prezent în soluție în formă solubilă, *S. platensis* a arătat cea mai mică capacitate de îndepărtare a acestui element. Cantitatea de crom în biomasă după o oră de interacțiune a crescut de aproximativ de patru ori (de la 9 la 35 $\mu\text{g/g}$), cu toate acestea, eficiența de îndepărtare a acestui element nu a fost atât de mare – 37%, ce poate fi explicat prin prezența cromului în soluție în forma anionică.

Tabel 5.5 Cantitatea de metal adsorbită din apele reziduale în punctul de echilibru a adsorbției și valorile eficienței de îndepărtare (R)

Metal	Concentrația metalului în apă (C_i), mg/L	q_e , mg/g	R, %
Al	0,08	0,12 $\pm$ 0,002	60
Ba	n.d.	0,02 $\pm$ 0,001	100
Cr	0,063	0,026 $\pm$ 0,001	37
Fe	0,018	2,81 $\pm$ 0,08	94
Sr	0,16	0,18 $\pm$ 0,005	68
Zn	0,1	0,1 $\pm$ 0,002	50

CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI

Rezultatele prezentate în teza „**Impactul unor metale determinate prin analiza de activare cu neutroni asupra calității mediului ambiant**” susțin ipoteza științifică propusă, completează cercetările din domeniul chimiei ecologice și sunt rezumate după cum urmează:

1. Analiza de activare cu neutroni s-a dovedit de a fi o tehnică eficientă și foarte sensibilă pentru determinarea simultană a unui număr considerabil de elemente chimice în probele de mediu colectate în Republica Moldova
2. Tehnicile de biomonitorizare (pasivă și activă) folosind mușchii aplicată pentru prima dată în scopul evaluării calității aerului în Republica Moldova, au arătat că principalele surse de poluare a aerului în țară sunt centralele termoelectrice (V, U, Sb, As).), transportul (Pb, Zn, Sb, Cu), activitatea industrială (Fe, Cr, Zn, As, Sb, Br, Ni) și practica agricolă (Cu, As, Sb, Br). În baza nivelului de poluare aerul în Moldova poate fi clasificat ca mediu contaminat moderat până la sever, cele mai poluate locuri fiind municipiile Chișinău și Bălți.
3. Valorile coeficientului de pericol și indicelui de pericol au arătat că emisiile de vanadiu ar putea afecta negativ sănătatea umană, în special a copiilor, în întreaga țară și în special la Chișinău, și necesită o atenție deosebită a autorităților naționale.
4. În comparație cu țările europene, care participă în “moss survey” în cadrul programului ICP Vegetation, conținutul de As, Cd, Cr și Sb în Republica Moldova a fost printre cele mai mari, în timp ce concentrația de V a fost cea mai mare.
5. Conform datelor analizei de activare cu neutroni solurile în Moldova pot fi clasificate ca fiind ușor până la moderat poluate cu metale grele. Principala contribuție la poluarea solului cu As, Br și Sb este asociată în primul rând cu activitatea umană, și anume utilizarea intensivă a îngrășămintelor și pesticidelor.
6. Potasiul, urmat de Ca și Mg a fost elementul dominant în probele de fructe și struguri analizate. Conform valorilor TF, culturile agricole acumulează în principal aceste elemente din sol. Valorile consumului zilnic au variat foarte mult în funcție de specia și soiul fructelor și de locul de proveniență, în timp ce valorile indicelui de pericol pentru Sb în aproape toate probele de fructe au fost mai mari de 1,0, indicând că consumul acestora poate prezenta un risc pentru sănătatea consumatorilor.
7. Pentru prima dată a fost determinată compoziția elementară a 45 de specii de plante din familia *Lamiaceae* colectate în Grădina Botanică a Republicii Moldova. Plantele analizate au fost deosebit de bogate în K, Cl, Mg și Ca. Dintre elementele esențiale, Fe a fost cel mai abundent, urmat de Mn, Zn, Br, Cr, Mo și Co. În general, concentrațiile metalelor în plante au fost în

concordanță cu datele din literatură, cu excepția As, concentrațiile căruia în mai multe specii a depășit valoarea stabilită de OMS. Deoarece valorile aportului zilnic tolerabil pentru As au depășit valorile stabilite de OMS, acest element poate prezenta pericol pentru sănătatea omului.

8. Poluarea apelor naturale cu metale toxice în Moldova, precum și în alte țări poate fi redusă prin tratarea riguroasă a apelor reziduale de proveniență industrială și menajeră. Sorbenții biologici pot fi considerați o alternativă excelentă tehnicilor convenționale de îndepărtare a metalelor din apele uzate datorită siguranței lor ecologice, prețului redus și eficienței ridicate de îndepărtare a metalelor.
9. Trei tipuri de adsorbenți biologici (*S. platensis*; *S. cerevisiae* și bacteriile *S. oneidensis* plasate pe zeolit) au fost testate pentru capacitatea lor de a îndepărta ionii de metale din efluenții sintetici și reali, mono și multielementali. Pentru a atinge îndepărtare maximă a metalelor, a fost studiat efectul diferiților parametri asupra eficienței procesului de sorbție. Dintre biosorbenții testați, drojdia *S. cerevisiae* poate fi considerată ca biosorbent preferabil datorită siguranței sale, costului redus și posibilității de a trata efluenți complecși. *S. platensis* datorită valorii sale nutritive ridicate, poate fi aplicat ca biosorbent doar în formă de deșeu de la diferite procese biotehnologice. Bacteriile *S. oneidensis* plasate pe zeolit sunt mai potrivite pentru îndepărtarea selectivă a metalelor din efluenții complecși.
10. Rezultatele obținute în teză sunt în concordanță cu principalele obiective ale chimiei ecologice, permit extinderea domeniului de aplicare a acestora și contribuie la dezvoltarea unor abordări de lungă durată de monitorizare și prevenire a poluării mediului.

Recomandări

11. Pentru prima dată datele obținute pentru Republica Moldova au fost incluse în atlasul european: “M. Frontasyeva, H. Harmens, A. Uzhinskiy, O. Chaligava and participants of the moss survey (2020). Mosses as biomonitors of air pollution: 2015/2016 survey on heavy metals, nitrogen and POPs in Europe and beyond. Report of the ICP Vegetation Moss Survey Coordination Centre, Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Russian Federation, 136 p” și pot servi ca bază pentru următoarele studii de biomonitorizare. Se recomandă participarea în moss survey la fiecare cinci ani pentru a acumula datele privind poluarea aerului cu metale grele în Moldova și pentru a elabora legislația care să contribuie la îmbunătățirea calității aerului în țară, urmând celelalte țări europene, de exemplu, Norvegia.
12. Se recomandă evaluarea calității fructelor și băuturilor consumate pe scară largă de către populație folosind tehnicile analitice moderne pentru determinarea concentrației elementelor toxice. Aceste informații vor permite evaluarea riscului consumului de produse agricole asupra sănătății umane și prevenirea consumului excesiv al acestora.

13. Se recomandă aplicarea adsorbenților biologici pentru îndepărtarea metalelor din apele uzate generate de întreprinderile industriale înainte de deversarea acestora în apele naturale. Tratarea apelor reziduale cu ajutorul adsorbenților biologici permite utilizarea repetată a apei purificate în procesul tehnologic, reducând astfel consumul de apă curată și impactul asupra mediului.

LISTA BIBLIOGRAFICA

1. HU, H., JIN, Q., KAVAN, P. A study of heavy metal pollution in China: Current status, pollution-control policies and countermeasures. In: *Sustainability*. 2014, nr 6, pp. 5820–5838. ISSN 2071-1050.
2. DUCA, G. Ecological and environmental chemistry. In: *Chemistry Journal of Moldova*. 2017, nr 12, pp. 9–19. ISSN 1857-1727.
3. SARWAR, N., IMRAN, M., SHAHEEN, M.R., ISHAQUE, W., KAMRAN, M.A.; MATLOOB, A., REHIM, A., HUSSAIN, S. Phytoremediation strategies for soils contaminated with heavy metals: Modifications and future perspectives. In: *Chemosphere*. 2017, nr 171, pp. 710–721. ISSN 1879-1298.
4. PACYNA, E.G., PACYNA, J.M., FUDALA, J., STRZELECKA-JASTRZAB, E., HLAWICZKA, S., PANASIUK, D., NITTER, S., PREGGER, T., PFEIFFER, H., FRIEDRICH, R. Current and future emissions of selected heavy metals to the atmosphere from anthropogenic sources in Europe. In: *Atmospheric Environment*. 2007, nr 41, pp. 8557–8566. ISSN 1352-2310.
5. *World Health Organization, European Centre for Environment and Health. UN Bonn*, ©2020, [accessed on May 12, 2020]. Available: <https://www.unbonn.org/WHO-ECEH>.
6. LI, C., ZHOU, K., QIN, W., TIAN, C., QI, M., YAN, X., HAN, W. A Review on Heavy Metals Contamination in Soil: Effects, Sources, and Remediation Techniques. In: *Soil and Sediment Contamination*. 2019, nr 28, pp. 380–394. ISSN 1532-0383
7. MUDU, P., TERRACIN, B., MARTUZZI, M. Human Health in Areas with Industrial Contamination. Denmark:WHO Regional Office for Europe, 2014 [accessed on May 20, 2020]. Available: <https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/144490/9789289050050-eng.pdf?sequence=1&isAllowed=y>;
8. CRIVOI, A., AVASÎLOAEI, I. Evaluarea calității aerului atmosferic din spațiile verzi ale municipiului Chișinău. In: *Revistă științifică, de educație, spiritualitate și cultură ecologică*. 2014, nr 10, pp. 119-125. ISSN 1857-3517
9. *State of The Environment Report 2004*. Chișinău: Ministry of Ecology and Natural Resources. National Institute of Ecology Republic of Moldova, 2005. ISBN 9975-9642-3-

0.10.

10. GUPTA, N., YADAV, K.K., KUMAR, V., KUMAR, S., CHADD, R.P., KUMAR, A. Trace elements in soil-vegetables interface: Translocation, bioaccumulation, toxicity and amelioration - A review. In: *Science of the Total Environment*. 2019, nr 651, pp. 2927–2942. ISSN 0048-9697.
11. DING, Z., LI, Y., SUN, Q., ZHANG, H. Trace elements in soils and selected agricultural plants in the tongling mining area of China. In: *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 2018, nr 15(2), pp. 202. ISSN 1660-4601.
12. CLRTAP *Mapping of Effects on Materials, Chapter IV of Manual on methodologies and criteria for modelling and mapping critical loads and levels and air pollution effects, risks and trends*; 2014;
13. JIGAU, G., MOTELICA, M., LESANU, M., TOFAN, E., GEORGESCU, L., ITICESCU, C., ROGUT, V., NEDEALCOV, S. Heavy Metals in the Anthropogenic Cycle of Elements. In: *Soil as World Heritage*, Springer Netherlands. 2014, pp. 61–68. ISBN: 9789400761872.
14. *Monitorul Oficial 303-bis din 06 Noiembrie 1997*, ©1997. [accessed on May 25, 2020)]. Available: <http://www.monitoruljuridic.ro/monitorul-oficial/303-bis/1997-11-06/>
15. *Тяжелые металлы в почве, ПДК, ОДК*. ©2020. [accessed on May 25, 2020)]. Available: http://www.gidrogel.ru/ecol/hv_met.htm#table2
16. OIV *International Oenological codex*; 2011;
17. PYTLAKOWSKA, K., KITA, A., JANOSKA, P., POŁOWNIAK, M., KOZIK, V. Multi-element analysis of mineral and trace elements in medicinal herbs and their infusions. In: *Food Chemistry*. 2012, nr 135, pp. 494–501. ISSN 0308-81446.
18. JURANOVIĆ CINDRIĆ, I., ZEINER, M., GLAMUZINA, E., STINGEDER, G. Elemental characterisation of the medical herbs *Salvia officinalis* L. and *Teucrium montanum* L. grown in Croatia. In: *Microchemical Journal*. 2013, nr 107, pp. 185–189. ISSN 0026-265X.

LISTA PUBLICAȚIILOR LA SUBIECTUL TEZEI

Monografii

1. **ZINICOVSCAIA, Inga**, CEPOI, Liliana. *Cyanobacteria for Bioremediation of Wastewaters*. Springer International Publishing, 2016, 124 p. ISBN: 978-3-319-26749-4.
2. **ЗИНЬКОВСКАЯ, Инга**. *Взаимодействие микроводорослей с металлами на примере *Arthrospira (Spirulina) platensis**. Москва: Издательство «Перо», 2017. 33 с. ISBN 978-5-907016-65-1.

Capitole în monografii

3. **ZINICOVSCAIA, Inga**, YUSHIN, Nikita, VEGEL, Konstantin, GROZDOV, Dmitrii. Moss Biomonitoring in Former Soviet Union Countries: A Review. In: Gheorghe DUCA, Ashok VASEASHTA, eds. *Emerging Developments and Environmental Impacts of Ecological Chemistry*. GI Global, 2020, pp. 511-529. SBN13: 9781799812418.
4. CEPOI, Liliana, **ZINICOVSCAIA, Inga**. *Spirulina platensis* as a model object for the environment bioremediation studies. In: Ozcan KONUR ed. *The Handbook of Algal Science, Microbiology, Technology, and Medicine*. London: Academic Press, 2020, pp. 629-638. SBN13 978-0128183052
5. **ZINICOVSCAIA, Inga**. Biosorption of trace elements. In: Katarzyna CHOJNACKA, Agnieszka SAEID eds. *Recent advances in trace elements: chemistry, biology, biomedicine and environment*. Wiley-Blackwell, 2018, pp. 235-250. ISBN: 978-1-119-13379-7.
6. **ZINICOVSCAIA, Inga**, **FRONTASYEVA, Marina**. Moldova. In: Marina FRONTASYEVA, Harry HARMENS, Alexander UZHINSKIY, Omari CHALIGAVA and participants of the moss survey (2020). *Mosses as biomonitors of air pollution: 2015/2016 survey on heavy metals, nitrogen and POPs in Europe and beyond. Report of the ICP Vegetation Moss Survey Coordination Centre*. Dubna: Joint Institute for Nuclear Research, 220, pp. 96-97. ISBN 978-5-9530-0508-1.

Articole în reviste științifice

7. **ZINICOVSCAIA, I.**, HRAMCO, C., DULIU, O.G., VERGEL, K., CULICOV, O.A., FRONTASYEVA M.V., DUCA, GH. Air pollution study in the Republic of Moldova using moss biomonitoring technique. In: *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 2017, vol. 98, nr. 2, pp. 262-269. ISSN 1432-0800.
8. **ZINICOVSCAIA, I.**, ANIČIĆ UROŠEVIĆ, M., VERGEL, K., VIERU, E., FRONTASYEVA, M., POVAR, I., DUCA, GH. Active moss biomonitoring of trace elements with *Sphagnum girgensohnii* in relation to atmospheric bulk deposition: Chisinau case study. In: *Ecological Chemistry and Engineering S*. 2018, vol. 25, nr. 3, pp. 361-372. ISSN 2084-4549.
9. STURZA, R., BILICI, C., **ZINICOVSCAIA, I.**, CULICOV, O.A., GUNDORINA, S.F., DUCA, GH. Determination of eight elements in Moldovian wine using ICP-MS and NAA. In: *Revue Roumaine de Chimie*. 2015, vol. 60, nr. 11-12, pp. 1065-1071. ISSN 0035-3930.
10. **ZINICOVSCAIA, I.**, DULIU, O.G., CULICOV, O. A., FRONTASYEVA, M., STURZA, R. Major and trace element distribution in soil of two Moldavian vineyards: Romanesti and Cricova. In: *Romanian Reports in Physics*, 2018, vol. 70, p. 701. ISSN 1841-8759.

11. **ZINICOVSCAIA, I.**, DULIU, O.G., CULICOV, O., STURZA, R., BILICI, C., GUNDORINA, S. Geographical origin identification of Moldavian wines by neutron activation analysis. In: *Food Analytical Methods*. 2017, vol. 10, pp. 3523–3530. ISSN: 1936-9751.
12. **I. ZINICOVSCAIA**, R. STURZA, O. G. DULIU, D. GROZDOV, S. GUNDORINA, A. GHENDOV-MOSANU, GH. DUCA. Determination of major and minor elements in Moldavian fruits by neutron activation analysis and assessment of their provenance. In: *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 2020, vol. 17, p.7112; ISSN 1660-4601.
13. **ZINICOVSCAIA, I.**, STURZA, R., GURMEZA, I., VERGEL, K., GUNDORINA, S., DUCA, GH. Metal bioaccumulation in the soil-leaf-fruit system determined by neutron activation analysis. In: *Journal of Food Measurement and Characterization*. 2019, vol. 13, nr. 1, pp. 592-601. ISSN 2193-4134.
14. **I. ZINICOVSCAIA**, S. GUNDORINA, K. VERGEL, D. GROZDOV, A. CIOCARLAN, A. ARICU, I. DRAGALIN, N. CIOCARLAN. Elemental analysis of *Lamiaceae* medicinal and aromatic plants growing in the Republic of Moldova using neutron activation analysis. In: *Phytochemistry Letters*. 2020, vol. 35, pp. 119-127. ISSN 1874-3900.
15. CEPOI, L., **ZINICOVSCAIA, I.**, RUDI, L., CHIRIAC, T., MISCU, V., DJUR, S., STRELKOVA, L., VERGEL, K., NEKHOROSHKOV, P. Growth and heavy metals accumulation by *Spirulina platensis* biomass from multicomponent copper containing synthetic effluents during repeated cultivation cycles. In: *Ecological Engineering*. 2020, vol.142, pp. 105637. ISSN 0925-8574.
16. **ZINICOVSCAIA, I.**, YUSHIN, N., SHVETSOVA, M., FRONTASYEVA, M. Zinc removal from model solution and wastewater by *Spirulina platensis* biomass. In: *International Journal of Phytoremediation*. 2018, vol. 20, nr. 9, pp. 901-908. ISSN 1549-7879.
17. **ZINICOVSCAIA, I.**, SAFONOV, A., TROSHKINA, I., ILIN, V., DEMINA, L., GERMAN, K. Biosorption of Re(VII) from aqueous solutions by cyanobacteria *Spirulina platensis*. In: *CLEAN - Soil, Air, Water*. 2018, vol. 46, nr. 7, pp. 1700576, ISSN 1863-0669.
18. **ZINICOVSCAIA, I.**, YUSHIN, N., RODLOVSKAYA, E., KAMANINA, I. Biosorption of lead ions by cyanobacteria *Spirulina platensis*: kinetics, equilibrium and thermodynamic study. In: *Nova Biotechnologica et Chimica*. 2017, vol. 16, nr. 2, pp.105-112. ISSN 1338-6905.
19. **ZINICOVSCAIA, I.**, CEPOI, L., CHIRIAC, T., MITINA, T., D. GROZDOV, N. YUSHIN, O. CULICOV. Application of *Arthrospira (spirulina) platensis* biomass for silver removal from aqueous solutions. In: *International Journal of Phytoremediation*. 2017, vol. 19, nr. 11, pp. 1053-1058, ISSN 1549-7879.
20. YUSHIN, N., **ZINICOVSCAIA, I.**, CEPOI, L., CHIRIAC, T., MITINA, T., DUCA, GH. Study of chemistry of Cr(VI)/C(III) biosorption from batch solutions and electroplating industrial effluent using cyanobacteria *Spirulina platensis*. In: *Revue Roumaine de Chimie*, 2018, vol. 64, nr. 2, pp. 173-181. ISSN 0035-3930.
21. **ZINICOVSCAIA, I.**, YUSHIN, N., GUNDORINA, S., DEMČÁK, Š., FRONTASYEVA, M., KAMANINA, I. Biosorption of nickel from model solutions and electroplating industrial effluent using cyanobacteria *Spirulina platensis*. In: *Desalination and Water Treatment*. 2018, vol. 120, pp. 158-165. ISSN 1944-3986.

22. ДУКА, Г., **ЗИНЬКОВСКАЯ, И.**, ГРОЗДОВ, Д. Биосорбция ионов металлов микроводорослью *Spirulina plantensis*. In: *Экологическая химия*. 2020, vol. 29, nr. 1, pp. 28–35. ISSN 0869-3498.
23. **ZINICOVSCAIA, I.**, YUSHIN, N., GROZDOV, D., VERGEL, K., POPOVA, N., ARTEMIEV, G., SAFONOV A. Metal Removal from Nickel-Containing Effluents Using Mineral–Organic Hybrid Adsorbent. In: *Materials*. 2020, vol. 13, nr.19, pp. 4462. ISSN 1996-1944.
24. **ZINICOVSCAIA, I.**, YUSHIN, N., GROZDOV, D., BOLDYREV, K., RODLOVSKAYA, E., OSTROVNAYA, T. Metal removal from synthetic and real galvanic nickel – containing effluents by *Saccharomyces cerevisiae*. In: *Chemistry and Ecology*. **2021**, vol. 37, nr.1, pp. 83-103. ISSN 0275-7540.
25. **ZINICOVSCAIA, I.**, YUSHIN, N., ABDUSAMADZODA, D., GROZDOV, D., SHVETSOVA, M. Efficient Removal of Metals from Synthetic and Real Galvanic Zinc–Containing Effluents by Brewer’s Yeast *Saccharomyces cerevisiae*. In: *Materials*. **2020**, vol. 13, pp. 3624. ISSN 1996-1944.
26. **ZINICOVSCAIA I.**, GROZDOV D., YUSHIN N., ABDUSAMADZODA D., GUNDORINA S.F., RODLOVSKAYA E., KRISTAVCHUK O. Metal removal from chromium containing effluents by *Saccharomyces cerevisiae*. In: *Desalination and Water Treatment*. 2020, vol. 178, pp.:254-270. ISSN 1944-3986.
27. **ZINICOVSCAIA, I.**, SAFONOV, A., BOLDYREV, K., GUNDORINA, S., YUSHIN, N., PETUHOV. O., POPOVA, N. Selective metal removal from chromium-containing synthetic effluents using *Shewanella xiamenensis* biofilm supported on zeolite. In: *Environmental Science and Pollution Research*. 2020, vol. 27, pp. 10495–10505. ISSN 0944-1344.
28. **ZINICOVSCAIA, I.**, CEPOI, L., CHIRIAC, T., RUDI, L., CULICOV, O.A., FRONTASYEVA, M.V., PAVLOV, S., KIRKESALI, E., GUNDORINA, S., MITINA, T., AKSHINTSEV, A., RODLOVSKAYA, E. *Spirulina platensis* as biosorbent of chromium and nickel from wastewaters. In: *Desalination and Water Treatment*. 2016, vol. 57, nr. 24, pp. 11103-11110. ISSN 1944-3986.
29. **ZINICOVSCAIA, I.**, L. CEPOI, I. POVAR, T. CHIRIAC, E. RODLOVSKAYA, O.A. CULICOV. Metal uptake from complex industrial effluents by *Spirulina platensis* using neutron activation analysis. In: *Water, Air, & Soil Pollution* 2018, vol. 229, nr. 7, 220. ISSN 0049-6979.
30. **ZINICOVSCAIA, I.** Removal of chromium from wastewater by activated carbon and *Spirulina platensis*: a comparative study. In: *Journal of Science and Arts*. 2015, vol. 3, nr. 32, pp. 239-248. ISSN 1844-9581.

Articole în culegeri științifice

31. **ZINICOVSCAIA, Inga.** Management of the Quality of the Air in the Republic of Moldova Based on the Moss Biomonitoring Data. In: *Proceedings of the Fourteenth International Conference on Management Science and Engineering Management*, July 31 - August 1st. 2020, Chisinau, Moldova, Springer International Publishing, 2021, pp .311-325, ISBN 978-3-030-49888-7.

ANNOTATION

Structure of the thesis: Annotation (English, Romanian, Russian), Introduction, Five Chapters, Conclusions and Recommendations, Bibliography of 506 titles, 66 figures, 45 tables, and 212 pages of basic texts. The results of the thesis were published in 50 papers, including 24 articles with impact factor, 2 books and 4 book chapters.

Field of research: 145.01. Ecological Chemistry

Keywords: metals, neutron activation analysis, passive biomonitoring, active biomonitoring, soil, pollution, agricultural crops, elemental content, transfer factor, wastewater treatment, biosorption.

The scope and objectives of the thesis: The main objective of the thesis is the analysis of the content of some chemical elements using neutron activation analysis in order to determine the biological value of the environment, to assess the risk on human health and state of ecological systems, as well as to develop the technology of metals removal from industrial effluents using different types of sorbents.

The novelty and scientific originality: For the first time in the Republic of Moldova neutron activation analysis was used to determine the content of elements in mosses, soils, fruits, vines, medicinal plants. The originality of the thesis consists in the simultaneous determination of a considerable number of chemical elements and estimation of the state the environment on the basis of these data. The technology of metal removal from mono- and multicomponent systems was proposed.

The obtained result, which contributes to the creation of the new scientific direction: Application of neutron activation analysis in estimation of the biological value of the habitat for life based on the determination of the elemental composition of the different environmental samples.

The theoretical importance of the work. A new theoretical and practical approach in the field of ecological chemistry has been proposed, which allow based on the chemical composition evaluation of the non-carcinogenic risk, calculation of hazard coefficient for air, soil, agricultural crops polluted with metals and the values of transfer factor in soil-agricultural crops systems. The optimal physico-chemical conditions for metals maximum removal using different types of biological sorbents have been established.

The applied value of the work. The inclusion of the results of the biomonitoring study of air pollution in the Republic of Moldova in the „European Atlas of Heavy Metal Atmospheric Deposition” edited by „ICP Vegetation Programme Coordination Center” indicate the value of ang high appreciation of the performed research. Determination of the elemental composition of fruits, wines, and medicinal plants is extremely important for the assessment of their quality and effect on the consumers’ health as well as identification of their origin. The results obtained for different sorbents can be used for the elaboration of the methods of metals removal with the purpose to reduce their concentration to maximum admissible levels.

The implementation of the results: The obtained results can be implemented in the training of the local producers of medicinal and aromatic plants, for analysis of the agricultural products and for the development of the new technique of metal removal using biological sorbents. The results were implemented at Public Institution “Central laboratory for testing alcoholic/non-alcoholic beverages and canned goods”, Moldovan Association of Aromatic and Medicinal Plant Producers "AROMEDA", Institute of Chemistry, and Institute of Microbiology and Biotechnology, Chisinau, Republic of Moldova.

ADNOTARE

Zinicovscaia Inga, Impactul unor metale determinate prin analiza de activare cu neutroni asupra calității mediului ambiant, Teză de doctor habilitat în științe chimice, Chișinău, 2022

Structura tezei: Adnotare (în engleză, română și rusă), Introducere, Cinci capitole, Concluzii și recomandări, Bibliografie cu 457 surse, 66 figuri, 45 tabele, 215 pagini de text. Rezultatele obținute au fost publicate în 50 lucrări științifice, inclusiv 22 articole cu factor de impact, 3 monografii și 3 capitole în cărți.

Domeniul de studii: 145.01. Chimie ecologică

Cuvintele-cheie: metale, analiza prin activare cu neutron, biomonitoring pasiv, biomonitoring activ, sol, poluarea, culturile agricole, compoziția elementală, factor de transfer, tratarea apelor reziduale, biosorbția.

Scopul și obiectivele tezei: Obiectivul principal al tezei este analiza conținutului unor elemente chimice prin metoda de activare cu neutroni cu scopul determinării valorii biologice a mediului ambiant, evaluării riscului asupra sănătății și stării sistemelor ecologice, precum și elaborarea tehnologiei de îndepărtare a metalelor din apele industriale folosind diferite tipuri de sorbenți.

Noutatea și originalitatea științifică: pentru prima dată în Republica Moldova a fost folosită analiza prin activare cu neutroni pentru evaluarea conținutului de elemente chimice în mușchi, soluri, fructe, vinuri, plante medicinale. Originalitatea lucrării constă în determinarea simultană a unui număr considerabil de elemente chimice și evaluarea pe baza acestor date a stării mediului ambiant. A fost propusă tehnologia de îndepărtare a metalelor din sistemele mono- și multicomponente.

Rezultatele obținute care au determinat crearea unei noi direcții științifice: aplicarea analizei de activare prin neutroni în estimarea valorii habitatului pentru viață în baza determinării compoziției chimice a diferitor obiecte din mediu ambiant.

Semnificația teoretică a tezei: a fost propusă o nouă abordare teoretică și practică în domeniul chimiei ecologice pentru analiza chimică a mediului ambiant, care va rezolva problema evaluării riscului non-cancerogenic și a coeficientului de pericol pentru aer, sol, culturile agricole poluate cu metalele; a fost estimat factorul de transfer a elementelor chimice în sisteme sol-culturile agricole; au fost stabilite condițiile fizico-chimice optime pentru îndepărtarea metalelor folosind diferite tipuri de sorbenți.

Valoarea aplicativă a tezei. Includerea rezultatelor biomonitoringului poluării aerului din Republica Moldova în „European Atlas of Heavy Metal Atmospheric Deposition” editat de „ICP Vegetation Programme Coordination Center” susține valoarea și aprecierea înaltă a cercetărilor efectuate. Determinarea compoziției elementale a fructelor, vinurilor, plantelor medicinale este extrem de importantă pentru estimarea calitatii lor și impactului asupra sănătății consumatorilor, precum și stabilirea proveninței lor; rezultatele obținute pentru diferiți sorbenți pot fi folosiți pentru elaborarea metodelor de îndepărtare a metalelor cu scopul de a reduce concentrațiile lor la limitele maxim admisibile.

Implementarea rezultatelor științifice: rezultatele obținute pot fi implementate în procesul de instruire a producătorilor locali de plante medicinale și aromatice, pentru analiza produselor agricole și pentru elaborarea metodelor de îndepărtare a metalelor grele din apele uzate. Rezultatele au fost implementate la Instituția Publică „Laboratorul central de testare a băuturilor alcoolice/nealcoolice și a produselor conservate”, Asociația Cultivatorilor de Plante Aromatice și Medicinale din Republica Moldova "AROMEDA", Institutul de Chimie, Institutul de Microbiologie și Biotehnologie, or. Chișinău, Republica Moldova.

АННОТАЦИЯ

Зиньковская Инга, Влияние некоторых элементов, определенных методом нейтронного активационного анализа на качество окружающей среды, диссертация доктора химических наук, Кишинев, 2022

Структура диссертации: Аннотация (на английском, румынском и русском языках), введение, пять глав, выводы и рекомендации, библиография из 506 источников, 66 рисунков, 45 таблиц и 212 страниц основного текста. Результаты диссертации отражены в 50 научных публикациях, включая 24 статьи в реферируемых журналах, 2 монографии и 4 главы в книгах.

Область исследования: 145.01. экологическая химия

Ключевые слова: металлы, нейтронно-активационный анализ, активный биомониторинг, пассивный биомониторинг, почвы, загрязнение, сельскохозяйственные культуры, фактор переноса, элементный анализ, очистка сточных вод, биосорбция.

Цель и задачи работы: основной целью диссертации является определение содержания ряда химических элементов методом нейтронно-активационного анализа в природных образцах для биологической оценки состояния окружающей среды; оценка риска для здоровья человека и состояния экологических систем; а также, разработка технологии извлечения металлов из промышленных сточных вод, используя различные типы сорбентов.

Научная новизна и оригинальность исследования: впервые в Республике Молдова нейтронно-активационный анализ был применен для определения содержания химических элементов во мхах, почвах, фруктах, винах и медицинских растениях. Оригинальность работы заключается в одновременном определении значительного количества химических элементов и оценке, на основе этих данных, состояния окружающей среды. Была предложена технология извлечения металлов из моно- и многокомпонентных систем.

Полученные результаты, которые определили развитие нового научного направления: применение нейтронно-активационного анализа для оценки качества естественной среды обитания на основе определения элементного состава различных объектов окружающей среды.

Теоретическая значимость работы. Были предложены новые теоретические и практические подходы в области экологической химии, которые позволяют, на основе элементного состава образцов, оценить риски для здоровья человека, рассчитать значения коэффициента опасности загрязнения воздуха, почвы, сельскохозяйственных культур металлами; а также значения фактора переноса элементов в системах почва-сельскохозяйственные культуры. Были установлены оптимальные физико-химические параметры для максимального извлечения ионов металлов различными типами биологических сорбентов.

Практическая значимость работы. Включение результатов по оценке качества воздуха в Республике Молдова в „European Atlas of Heavy Metal Atmospheric Deposition” издаваемый „ICP Vegetation Programme Coordination Center” указывает на значимость и высокую оценку проведенных исследований. Определение элементного состава фруктов, вин, медицинских растений критически важно для оценки их качества и влияния на здоровье потребителей, а также определения их происхождения. Результаты, полученные для разных сорбентов, могут быть использованы для разработки методов извлечения металлов из сточных вод с целью снижения их концентраций до уровня ПДК.

Внедрение полученных результатов: Полученные результаты могут быть использованы для инструктирования местных производителей медицинских и ароматических растений, для анализа качества сельскохозяйственной продукции и для разработки новых методов извлечения металлов из промышленных сточных вод, используя биологические сорбенты. Полученные результаты были применены в Центральной испытательной лаборатории тестирования алкогольных/безалкогольных напитков и консервов, Ассоциации производителей ароматических и медицинских растений в Республике Молдова "AROMEDA", Институте химии, Институте Микробиологии и Биотехнологии, Кишинев, Молдова.

ABREVIIERI

Abreviere	Româna	Engleza
CF	Factorul de contaminare	Contamination Factor
I _{geo}	Indicele de geo-acumulare;	Geochemical index
PLI	Indicele de încărcare a poluării	Pollution load index
ADD	Doza medie zilnică	Average daily dose
HQ	Coeficient de pericol	Hazard Quotient
HI	Indicele de pericol	Hazard Index
TPP	Centrala electrică cu termoficare	Thermal power plant
AS	Clădirea principală a Academiei de Științe	Academy of Sciences main building
BG	Grădina Botanică	Botanical Garden
RM	Republica Moldova	Republic of Moldova
EF	Factorul de îmbogățire	Enrichment Factor
OIV	Organizatia internationala de vinologie	International Organisation of Vine and Wine
DA	Analiza Discriminantă	Discriminant Analysis
TF	Factorul de transfer	Transfer Factor
DIM	Aportul zilnic de metal	Dairly intake of metal
TDI	Aportul zilnic tolerabil	Tolerable daily intake
OMS	Organizația Mondiala a Sănătății	World Health Organization
<i>S. platensis</i>	<i>Spirulina platensis</i>	<i>Spirulina platensis</i>
PFO	Pseudo-ordin 1	Pseudo-first-order
PSO	Pseudo-ordin 2	Pseudo-second-order
IPM	Modelul difuzie intraparticule Weber-Morris	Intra-particle Weber and Morris diffusion model
EM	Modelul Elovich	Elovich model
<i>S. cerevisiae</i>	<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	<i>Saccharomyces cerevisiae</i>
<i>S. oneidensis</i>	<i>Shewanella xiamenensis</i>	<i>Shewanella xiamenensis</i>

INGA ZINICOVSCAIA

**IMPACTUL UNOR METALE DETERMINATE PRIN ANALIZA DE
ACTIVARE CU NEUTRONI ASUPRA CALITATII MEDIULUI
AMBIANT**

145.01. CHIMIA ECOLOGICĂ

Rezumatul tezei de doctor habilitat în științe chimice

Aprobat spre tipar: 20.10.2022

Formatul hârtiei 60x84 1/16

Hârtie offset. Tipar offset.

Tiraj 50 ex.

Coli de tipar.: 1,6

Comanda nr. 225608

Tipografia Artpoligraf SRL

str. Henri Coanda 7, MD 2004

office@artpoligraf.md