CZU: 543:539.125.5:504.064.3(478)
https://doi.org/10.59295/PRTEP2023_24

24. IMPACTUL ELEMENTELOR CHIMICE DETERMINATE PRIN ANALIZA DE ACTIVARE CU NEUTRONI ASUPRA CALITATII MEDIULUI AMBIANT IN REPUBLICA MOLDOVA

Inga ZINICOVSCAIA[1,2,3], Gheorghe DUCA[1]
[1]*Institutul de Chimie, Universitatea e Stat din Moldova*
[2]*Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Fizică și Inginerie Nucleară „Horia Hulubei”, Romania*
[3]*Institutul Unificat de Cercetări Nucleare, Dubna, Rusia*

Rezumat. Poluarea mediului a devenit una din cele mai importante probleme în multe țări ale lumii, inclusiv în Republica Moldova. Pentru prima data în Republica Moldova a fost folosită analiza prin activare cu neutroni pentru evaluarea conținutului de elemente chimice în mușchi, soluri, fructe, și plante medicinale. Determinarea simultană a unui număr considerabil de elemente chimice a permis evaluarea pe baza acestor date a stării mediului ambiant. Pelinga aceasta propusa stabilite condițiile fizico-chimice optime pentru îndepărtarea pământuri rare, care prezintă interes economic și ecologic, folosind sorbenți biologici. Determinarea compozitiei elementale a probelor de medium este extrem de importantă pentru estimarea calitatii lor și impactului asupra sănătății consumatorilor, precum și stabilirea proveninței lor. In timp ce rezultatele obținute pentru sorbenți pot fi folosiți pentru elaborarea metodelor de îndepărtare a metalelor cu scopul de a reduce concentrațiile lor la limitele maxim admisibile și recuperarea elementelor prețioase.

Cuvinte-cheie: poluarea, analiza prin activare cu neutroni, metale, sorbenția, calitatea mediului

IMPACT OF CHEMICAL ELEMENTS DETERMINED BY THE NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS ON AMBIENT ENVIRONMENT QUALITY IN THE REPUBLIC OF MOLDOVA

Summary. *Environmental pollution has become one of the most important problems in many countries of the world, including the Republic of Moldova. For the first time in the Republic of Moldova, neutron activation analysis was used to evaluate the content of chemical elements in mosses, soils, fruits, and medicinal plants. The simultaneous determination of a considerable number of chemical elements allowed the assessment of the state of the environment based on these data. This proposal established the optimal physico-chemical conditions for the removal of rare earths, which are of economic and ecological interest, using biological sorbents. Determining the*

elemental composition of medium samples is extremely important for estimating their quality and impact on consumer health, as well as establishing their provenance. While the results obtained for sorbents can be used for the development of metal removal methods with the aim of reducing their concentrations to the maximum permissible limits and recovering precious elements.

***Keywords**: pollution, neutron activation analysis, metals, sorption, environmental quality*

1. INTRODUCERE

In prezent, poluarea mediului a devenit una din cele mai importante probleme în multe țări ale lumii. Tradițional, unii poluanții 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 alimentara și sănătatea umană, urmează să între 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 metalele grele sunt încă limitate și incomplete în ceea ce privește categoriile de surse de emisii și procesele care le generează [4].

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 cînd normele și standardele nu sunt respectate [5].

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 [6,7], 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 [8]. 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 proveninţă antropogenă care ajung în sol pot fi uşor 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 [9].

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 aste important de a reduce nivelul metalelor grele la valorile maxim admisibile înainte de deversarea lor în apele naturale.

Este evident ca poluarea unuia dinte 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 pînă la nivelul maxim admisibil.

Scopul lucrării 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.

2. REZULTATE ȘI DISCUȚII

Evaluarea poluării aerului cu metale grele în Moldova folosind biomonitorizare pasivă

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). 33 de probe de mușchi *Hypnum cupressiforme* au fost colectate în luna mai 2015 pe întreg teritoriul țării (Fig.1). Colectarea probelor de mușchi și pregătirea pentru analiza elementală s-au efectuat conform manualului CLRTAP [10]. Compoziția elementală a mușchilor a fost determinată folosind analiza de activare cu neutroni (AAN).

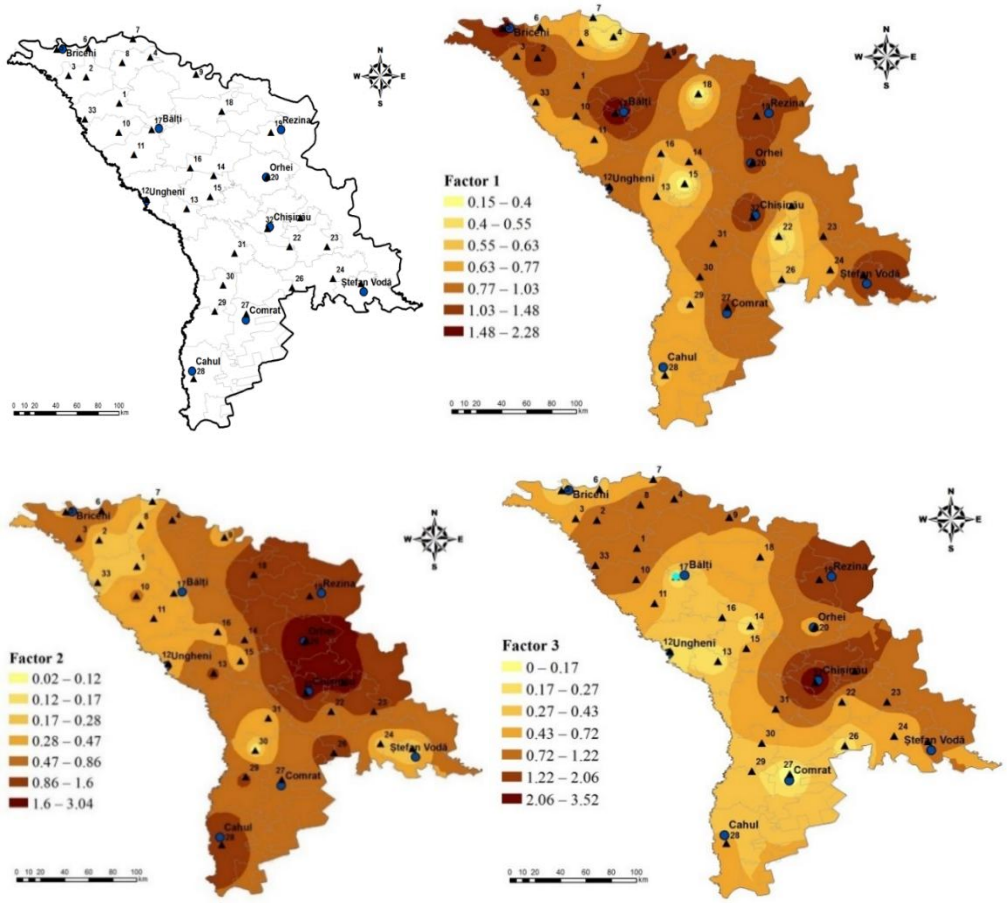


Fig. 1. *Localizarea punctelor de prelevare a probelor de mușchi în Moldova în timpul "moss survey" 2015/2016 și distribuția spațială a scorurilor componentelor Factorilor 1-3 [11]*

Datele obținute au fost supuse analizei factoriale. Factorul 1 (Fig. 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. 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 Căuşăni-Ştefan-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 Râbnița.

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 1).

Tabelul 1

Valori medii ale C_F, I_{geo} și PLI pentru Republica Moldova, municipii Chișinău și Bălți [11]

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	

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 pîna la 9,1 pentru U, iar pentru Bălți de la 0,33 pentru Cd pîna 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 cărui sursă principală poate fi considerată arderea combustibilului. Valorile I_{geo} pentru întreaga țară au fost ≤ 1,0, cu excepția U, ceea ce indică un mediu nepoluat până 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 până la severă, în special în Chișinău, principala contribuție fiind cea a U [1].

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.

Determinarea elementelor majore și minore în fructele din diferite zone ale Moldovei folosind AAN și evaluarea proveniență 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 Republicii Moldova: 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 țn 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 in 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" culeşi în podgoria Purcari şi o valoare minimă de 1110 mg/kg în merele din Cahul. Fructele din Criuleni au fost caracterizate printr-un conţinut ridicat de Mg, în timp ce concentraţia cea mai mica a acestui element a fost determinată în prunele din Cahul. Conţinutul de Mg a variat între 590 mg/kg şi 3000 mg/kg cu o valoare medie de 1360 ± 790 mg/kg. Concentraţiile de sodiu în fructele analizate au fost în intervalul 211-1820 µg/g şi valorile medii au crescut în următoarea ordine prune>struguri>mere. Clorul a fost determinat în toate fructele, cu excepţia strugurilor „Feteasca Neagră" din Purcari. Intervalul conţinutului Cl a variat între 120 şi 1720 mg/kg, cu o valoare medie de 630 ± 500 mg/kg, prunele prezentând cel mai mare conţinut, iar merele - cel mai mic.

Fierul a avut cea mai mare concentraţie dintre microelemente în toate fructele analizate, fiind urmat de Cu şi Zn. Cel mai mare conţinut Fe a fost determinat în struguri, urmaţi de mere şi prune. Nivelurile de cupru din probe au variat între 10 şi 41 µg/g, cu cea mai mare concentraţie în strugurii „Merlot" din Purcari. Concentraţia de zinc în probele analizate a variat între 3,3 µg/g (mere din Cahul) şi 43 µg/g (struguri „Feteasca Neagră" din Purcari). Conţinutul cel mai mic de Mn a fost determinat în merele din Criuleni (1,6 µg/g), iar cel mai mare - în strugurii „Muscat de Hamburg" din Cahul (8,6 µg/g). Conţinutul mediu al Br în toate tipurile de fructe analizate a fost la acelaşi nivel. Cel mai mare conţinut de Ni (2,03 µg/g) a fost determinat în prunele din Criuleni şi cel mai mic - în prunele in Cahul (0,6 µg/g). Conţinutul Co din fructele analizate a fost semnificativ mai mic în comparaţie cu alte elemente esenţiale şi s-a situat în intervalul 0,025-0,09 µg/g.

Dintre fructele selectate, cele mai mari concentraţii As au fost determinate în merele din Cahul (0,2 µg/g) şi cele mai mici - în struguri „Feteasca Neagră" din Purcari (0,036 µg/g). În strugurii „Merlot" din Purcari şi toate fructele colectate în Criuleni, valorile As au fost mai mici decât limita de detecţie a AAN.

În probele de sol au fost determinate opt elemente majore constitutive ale rocilor: Na, Mg, Al, Ca, Si, K, Mn şi Fe, precum şi 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 şi U. Valorile CF pentru Mn, Fe, Zn (Purcari), U (Ialoveni şi Criulieni) au fost mai mici de 1,0 (Tabelul 2), indicând faptul, că solurile sunt practic necontaminate de aceste elemente. Valorile pentru V, Cr, Zn, As, Cd, Sb şi U sunt cuprinse între 1,0 şi 3,0 şi indică o uşoară poluare a solului. Valorile obţinute pentru Br indică o poluare moderată cu acest element. Valorile PLI au fost foarte asemănătoare pentru zonele analizate şi indică un mediu nepoluat pînă la moderat poluat.

În toate fructele analizate cele mai mari valori ale TF au fost obţinute pentru K, care a variat de la 1,79 în strugurii „Feteasca Neagra" din Purcari pînă la 2,9 în prunele din Criuleni. În strugurii „Muscat de Hamburg" şi „Moldova" valorile TF calculate pentru Rb au fost mai mari sau aproape de 1,0. Au fost obţinute valori relativ înalte ale TF pentru Ca (0,63), Sr (0,7) şi Zn (0,76) în strugurii „Feteasca Neagră" din Purcari. Pentru alte elemente, inclusiv elemente considerate poluanţi ai mediul, valorile TF au fost mai mici de 1,0 [12].

Tabelul 2

Datele experimentale pentru EF, CF, și PLI [12]

	EF				*CF*			
Element	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
Cr	1,38	1,48	1,31	1,39	1,18	1,16	1,11	1,14
Mn	0,91	1,20	0,97	0,87	0,78	0,94	0,82	0,71
Fe	0,81	0,87	0,86	0,84	0,69	0,68	0,73	0,68
Co	0,86	0,84	0,84	0,84	0,73	0,66	0,71	0,69
Ni	1,06	1,13	1,18	1,15	0,90	0,89	1,00	0,94
Zn	1,07	1,62	1,50	1,50	0,92	1,27	1,27	1,22
As	2,45	2,50	2,30	2,48	2,10	1,96	1,95	2,03
Br	9,55	7,89	7,25	7,04	8,19	6,19	6,15	5,75
Cd	2,44	2,35	2,29	2,81	2,09	1,84	1,94	2,30
Sb	3,09	3,53	3,30	3,58	2,65	2,77	2,80	2,93
U	1,40	1,41	1,13	1,22	1,20	1,10	0,96	0,99
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. 2). 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: CI, Ca, Fe, Cu, Zn, As și Rb.

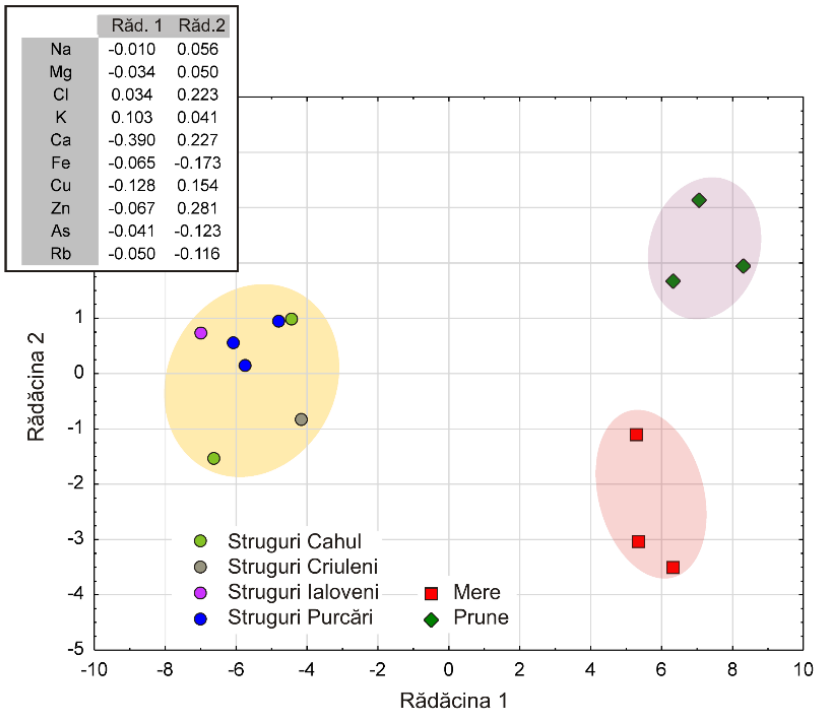


Fig. 2. *Rezultatul analizei discriminante care ilustrează existența a trei grupuri, fiecare dintre ele constând din fructe dintr-o specie [12]*

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. 3) și a fost la nivelul mg/kg, cu excepția Na (µg/g) [13].

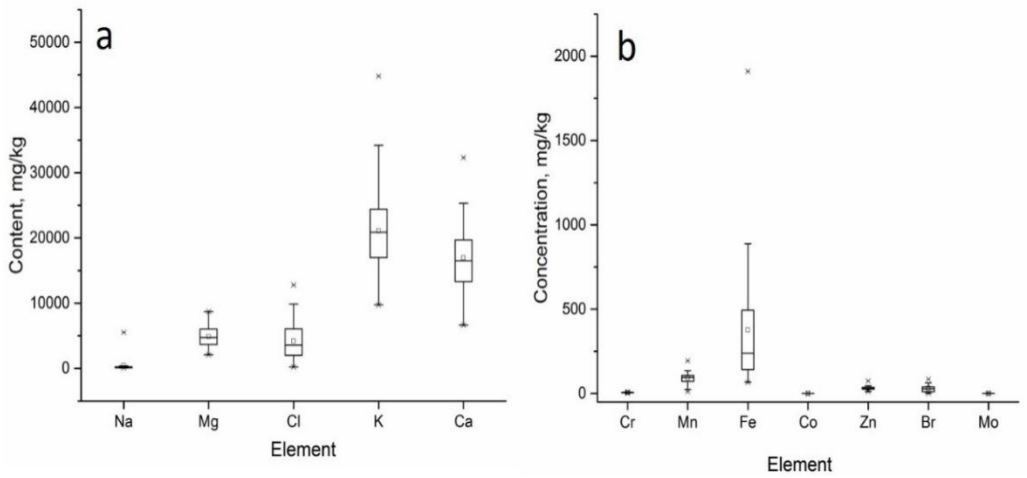


***Fig. 3**. Prezentarea grafică a conținutului de (a) macroelemente și (b) microelemente în plantele medicinale determinată prin AAN*

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

Concentrațiile microelementelor esențiale Cr, Mn, Fe, Co, Zn, Mo și Br determinate în plantele analizate au variat semnificativ (Fig. 3b). Fierul a fost cel mai abundent microelement în plante, conținutul său variind foarte mult - de la 1910 µg/g în plante *Thymus citriodorus „Aureus"* până la 67 µg/g în *Nepeta parviflora*. Nivelul Zn în plantele analizate a variat de la 13 µg/g (*Scutellaria baicalensis*) pînă la 75 µg/g (*Agastache urticifolia*).

Concentrația minimă a Co a fost determinată în *Nepeta parviflora* (0,03 µg/g) și maximă - în *Thymus citriodorus 'Aureus'* (0,88 µg/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 µg/g (*Lavandula angustifolia*) pînă la 194 µg/g, cu cea mai mare concentrație în *Salvia verticillate*. Conținutul Br în probe a variat între 2,0 µg/g (*Thymus calcareus*) și 85 µg/g în *Ocimum basilicum* și a fost mai mic decât limita maximă stabilită de USP pentru brom (< 125 µg/g).

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

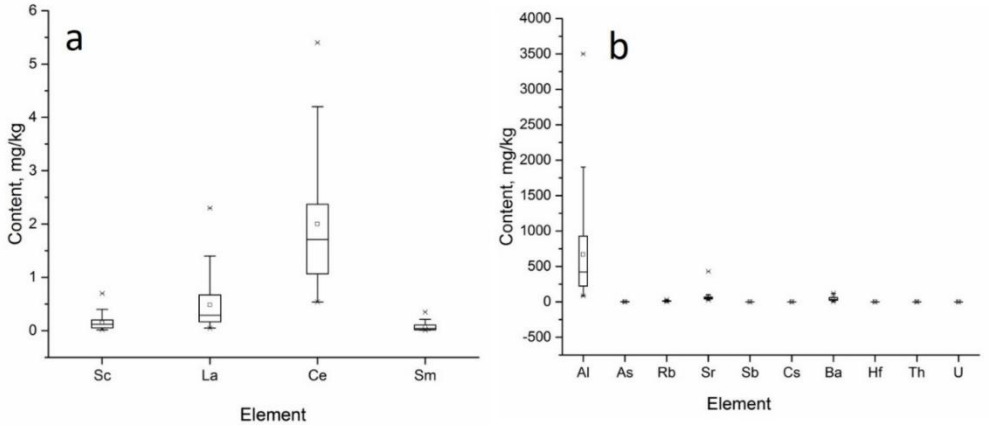


Fig. 4. *Prezentarea grafică a conținutului de (a) pământuri rare și (b) elemente neesențiale în plantele medicinale determinate prin AAN*

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 3).

Tabelul 3

Aportul zilnic tolerabil pentru elemente potențial toxice

	Element							
	As	Sb	Co	U	Br	Cr	Zn	Mn
	μg/zi/persoană				mg/zi/persoană			
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 [13].

Îndepărtarea ionilor de gadoliniu si praseodimiu din sisteme model folosind Spirulina platensis

Biomasa *Spirulina platensis* (*S. platensis*) obținută de la Institutul de Microbiologie și Biotehnologie (Chișinău, RM) au fost aplicate pentru îndepărtarea ionilor de gadolinium și praseodium din efluenții sintetici. Experimentele de biosorbție au fost efectuate variind pH (1,0-6,0), concentrația inițială a metalului (5-100 mg/L), timpul de contact (3-120 min) și temperatură de reacție (20-50 ºC). 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 Figurile 5a și 6a. Îndepărtarea maximă a Gd(III) (63%) si Pr(III) (73%) din soluție a fost atinsă la pH 3,0.

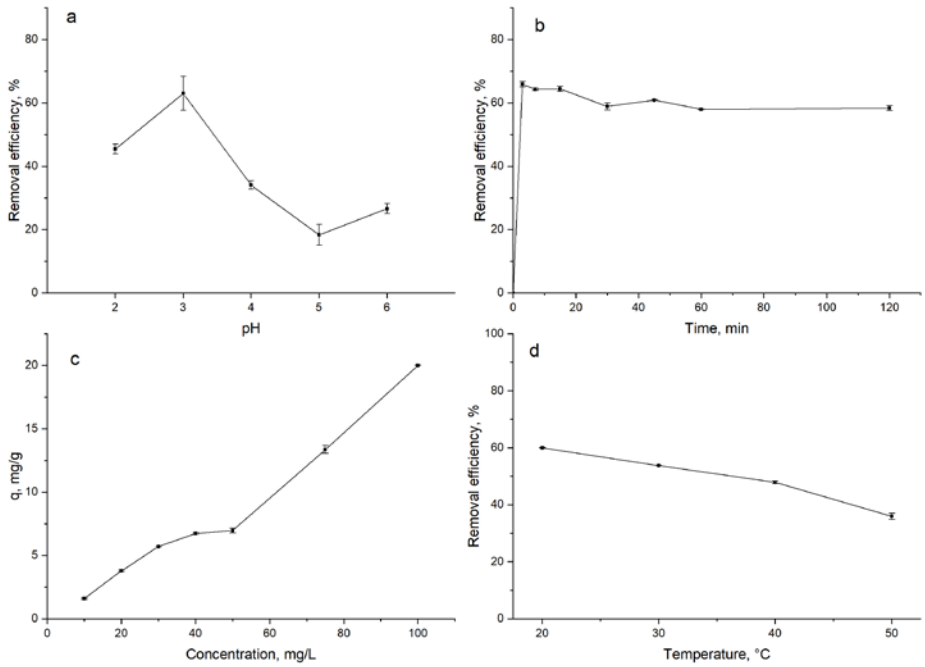


Fig. 5*. Eficiența de îndepărtare a ionilor de gadolinium în funcție de a) pH, b) timp de contact, c) concentrația metalului și d) temperatura*

Timpul de echilibru joacă un rol important în procesul de adsorbție. Îndepărtarea Gd(III) s-a dovedit a fi un proces foarte rapid, trei minute au fost suficiente pentru îndepărtarea maximă a metalului (66%) și apoi s-a atins echilibrul (Fig. 5b). Procesul de sorbție a gadoliniului a avut loc în două etape: sorbția rapidă în primele 3 minute de interacțiune a sorbatului cu sorbantul explicată printr-un număr mare de locuri de legare neocupate a fost înlocuită cu o etapă lentă și atingerea echilibrului.

Creșterea concentrației de Gd(III) în soluție a fost însoțită de creșterea capacității de biosorbție: de la 1,6 mg/g la concentrație de gadoliniu de 10 mg/L la 20 mg/g la concentrație de 100 mg/L (Figura 5c). S-a raportat că afinitatea ionilor metalici față de biomasă prezintă o tendință de creștere odată cu creșterea absorbției maxime a metalului.

Efectul temperaturii asupra procesului de biosorbție a fost studiat pentru a înțelege termodinamica procesului. Creșterea temperaturii soluțiilor de la 20 la 50 °C a fost asociată

cu scăderea capacității de sorbție a biomasei de la 60 la 36% (Fig. 5d), acest comportament a aprobat natura exotermă a biosorbției.

Figura 6b arată efectul timpului de contact asupra eficienței eliminării Pr(III). Procesul de îndepărtare a Pr(III) a fost foarte rapid, 74% din ioni au fost absorbiți din soluție în primele 3 minute de interacțiune și apoi a fost atins echilibrul.

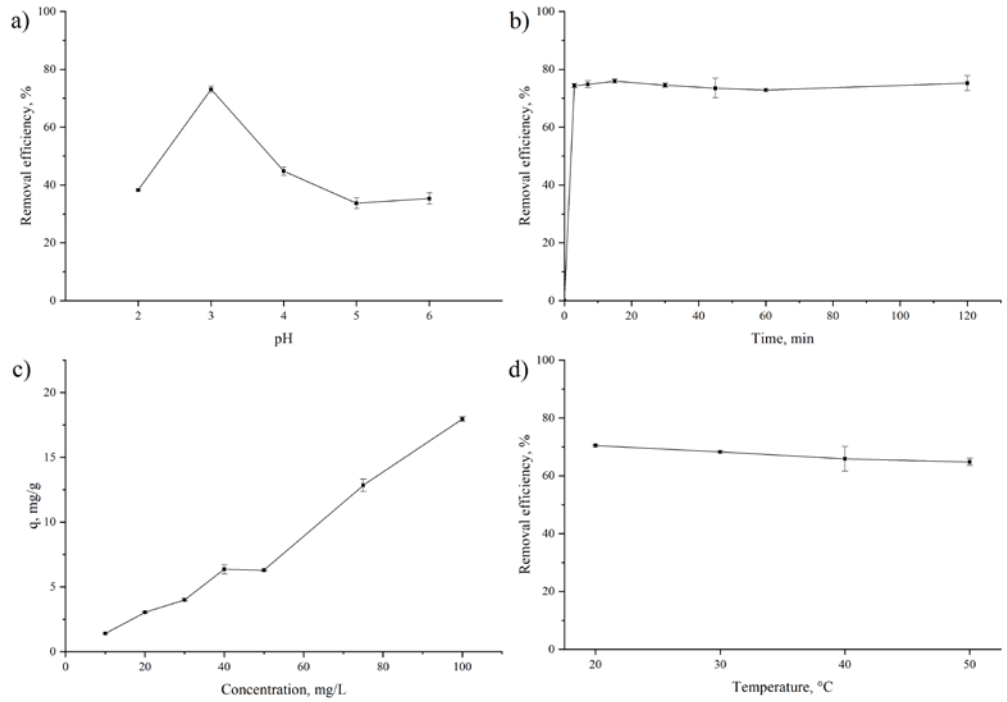


Fig. 6. *Eficiența de îndepărtare a ionilor de praseodimiu în funcție de a) pH, b) timp de contact, c) concentrația metalului și d) temperatura*

Influența concentrației Pr(III) asupra capacității de biosorbție a *S. platensis* a fost investigată în intervalul 10-100 mg/L (Fig. 6c). Eficiența de adsorbție a crescut pe măsură ce concentrația de Pr(III) în soluție crește și cea mai mare capacitate de adsorbție de 17,0 mg/g a fost atinsă la 100 mg/L. Concentrația inițială mare de Pr(III) contribuie la un număr mai mare de ioni de Pr(III) în soluția apoasă, ceea ce duce la un număr mai mare de interacțiuni între Pr(III) și situsurile de legare disponibile. În plus, o concentrație inițială mai mare de Pr(III) poate facilita adsorbția ionilor metalici prin îmbunătățirea coeficientului de transfer de masă, împreună cu furnizarea de forță motrice pentru a depăși rezistențele de transfer de masă între fazele solide și lichide. Trebuie menționat că *S. platensis* a menținut o eficiență ridicată de îndepărtare la toate concentrațiile de Pr(III) studiate. Efectul temperaturii asupra adsorbției Pr(III) de către *S. platensis* a fost examinat la temperaturi în intervalul 20–50ºC. S-a observat că sorbția Pr(III) a scăzut ușor odată cu creșterea temperaturii, de la 70% la 20ºC la 65% la 50ºC (Fig. 6d).

CONCLUZII

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.

Tehnica de biomonitorizare pasivă 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.

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.

Potasiul, urmat de Ca și Mg a fost elementul dominant în probele de fructe și struguri analizate. Conform valorilor factoruli de transfer, 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.

Pentru prima dată a fost determinată compoziția elementară a 45 de specii de plante din familia Lamiaceae collectate 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.

Poluarea apelor naturale cu metale toxice în Moldova, precum și în alte țări poate fi redusă prin tratarea riguroasă a apelor reziduale de proveninţă industrială și menajeră. Sorbenții biologici pot fi consideraţi 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.

NOTA DE APRECIERE

Această lucrare a fost realizată în cadrul proiectului național de cercetare **Nr. 20.80009.5007.27** „Mecanisme fizico-chimice ale proceselor redox cu transfer de electroni implicate în sistemele vitale, tehnologice și de mediu”.

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

1. HU, H.; JIN, Q.; KAVAN, P. A study of heavy metal pollution in China: Current status, pollution-control policies and countermeasures. *Sustainability*. 2014, 6, 5820–5838. ISSN 2071-1050.
2. DUCA, G. Ecological and environmental chemistry. *Chemistry Journal of Moldova*. 2017, 12, 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. *Chemosphere*. 2017, 171, 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. *Atmospheric Environment*. 2007, 41, 8557–8566. ISSN 1352-2310.
5. MUDU, P.; TERRACIN, B.; MARTUZZI, M. Human Health in Areas with Industrial Contamination. Denmark:WHO Regional Office for Europe, 2014 [May 20, 2020]. https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/144490/9789289050050-eng.pdf?sequence=1&isAllowed=y.
6. CRIVOI, A.; AVASĬLOAEl, I. Evaluarea calităţii aerului atmosferic din spaţiile verzi ale municipiului Chişinău. *Revistă ştiinţifică, de educaţie, spiritualitate şi cultură ecologică.* 2014, 10, 119-125. ISSN 1857-3517.
7. *State of The Environment Report 2004*. Chişinău: Ministry of Ecology and Natural Resources. National Institute of Ecology Republic of Moldova, 2005. ISBN 9975-9642-3-0.10.
8 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. *Science of the Total Environment*. 2019, 651, 2927–2942. ISSN 0048-9697.
9. DING, Z.; LI, Y.; SUN, Q.; ZHANG, H. Trace elements in soils and selected agricultural plants in the tongling mining area of China. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 2018, 15(2), 202. ISSN 1660-4601.
10. 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.
11. 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. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 2020, 98(2), 262-269. ISSN 1432-0800.

12. ZINICOVSCAIA, I.; STURZA, R.; DULIU, O. G.; GROZDOV, D.; GUNDORINA, S.; GHENDOV-MOSANU, A.; DUCA, Gh. Determination of major and minor elements in Moldavan fruits by neutron activation analysis and assessment of their provenance. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 2020, 17, 7112; ISSN 1660-4601.
13. ZINICOVSCAIA, I.; GUNDORINA, S.; VERGEL, K.; GROZDOV, D.; CIOCARLAN, A.; ARICU, A.; DRAGALIN, I.; CIOCARLAN, N. Elemental analysis of Lamiaceae medicinal and aromatic plants growing in the Republic of Moldova using neutron activation analysis. *Phytochemistry Letters*. 2020, 35, 19-127. ISSN 1874-3900.
14. YUSHIN, N.; ZINICOVSCAIA, I.; CEPOI, L.; CHIRIAC, T.; RUDI, L.; GROZDOV, D. Cyanobacteria *Arthospira platensis* as an Effective Tool for Gadolinium Removal from Wastewater. Clean Technology. 2023, 5, 638-651. DOI: 10.3390/cleantechnol5020032.
15. YUSHIN, N.; ZINICOVSCAIA, I.; CEPOI, L.; CHIRIAC, T.; RUDI, L.; GROZDOV, D. Praseodymium(III) Removal from Aqueous Solutions Using Living and Non-Living Arthrospira platensis Biomass. *Water.* 2023, 15, 2064. DOI: 10.3390/w15112064.