



UNIVERSITATEA BABEȘ-BOLYAI
BABEȘ-BOLYAI TUDOMÁNYEGYETEM
BABEȘ-BOLYAI UNIVERSITAT
BABEȘ-BOLYAI UNIVERSITY
TRADITIO ET EXCELLENTIA



FACULTATEA DE ȘTIINȚA
ȘI INGINERIA MEDIULUI

UNIVERSITATEA BABEȘ-BOLYAI
FACULTATEA DE ȘTIINȚA ȘI INGINERIA MEDIULUI

TEZĂ DE DOCTORAT

COORDONATOR

Prof. Habil. Dr. GABOR Alida-Iulia

STUDENT:

PĂNESCU Vlad-Alexandru

CLUJ-NAPOCA

2025

UNIVERSITATEA BABEȘ-BOLYAI
FACULTATEA DE ȘTIINȚA ȘI INGINERIA MEDIULUI

Reconstrucția istoricului contaminării cu poluanți organici persistenți a unor lacuri din ultimii 100 de ani

COORDONATOR

Prof. Habil. Dr. GABOR Alida-Iulia

STUDENT:

PĂNESCU Vlad-Alexandru

CLUJ-NAPOCA

2025

Cuprins

INTRODUCERE	1
PARTEA I – CONSIDERAȚII TEORETICE ALE CERCETĂRII	4
1. Poluanți organici persistenți/substanțe	4
1.1. Pesticide organoclorurate (POC)	5
1.1.1. <i>Proprietățile fizico-chimice ale POCurilor</i>	7
1.1.2. <i>Sursele POCurilor</i>	13
1.1.3. <i>Grupele POCurilor și compușii lor de degradare</i>	13
1.2. Policlorobifenili (PCB)	22
1.2.1. <i>Proprietățile fizico-chimice ale PCBurilor</i>	23
1.2.2. <i>Sursele PCBurilor</i>	27
1.3. Hidrocarburi aromatice policiclice (HAP)	27
1.3.1. <i>Proprietățile fizico-chimice ale HAPurilor</i>	28
1.3.2. <i>Lista oferită de U.S. EPA cu cele 16 HAPuri prioritare</i>	30
1.3.3. <i>Sursele HAPurilor</i>	33
2. Soarta POPurilor în mediu	37
2.1. Degradarea OCPurilor	37
2.2. Degradarea PCBurilor	38
2.3. Degradarea HAPurilor	39
3. Impactul poluării cu POP asupra factorilor de mediu	41
3.1. Impactul și riscul pentru sănătate al compușilor clorurați	41
3.1.1. <i>Impactul POCurilor</i>	41
3.1.2. <i>Impactul PCBurilor</i>	42
3.1.3. <i>Evaluarea riscului asupra sănătății pentru compușii asemănători dioxinelor</i>	43
3.2. Impactul asupra sănătății și riscul asociat HAPurilor	45
3.2.1. <i>Impactul HAPurilor asupra sănătății</i>	45
3.2.2. <i>Evaluarea riscurilor pentru sănătate asociat HAPurilor</i>	47
3.3. Evaluarea riscurilor ecologice și biologice	48
3.3.1. <i>Ghiduri privind calitatea sedimentelor (SQGs). Generalități</i>	49
3.3.2. <i>Ghiduri privind calitatea sedimentelor pentru HAPuri</i>	51
3.3.3. <i>Ghiduri privind calitatea POCurilor și PCBurilor</i>	56
4. Metodologii pentru reconstrucția istoricului poluării	58

4.1. Poluarea istorică	58
4.2. Persistența unei substanțe	58
4.3. Metode utilizate pentru datarea sedimentelor	59
4.3.1. Ciclul ^{210}Pb în natură	60
4.3.2. Studii cronologice bazate pe utilizarea metodei de datare cu ^{210}Pb	62
4.3.3. Modelul CRS	63
4.4. Identificarea surselor de POP în mediu	65
4.4.1. Identificarea surselor de HAPuri folosind Rate de Diagnostic	65
4.4.2. Identificarea surselor de POCuri folosind Rapoarte Izomerice	69
PARTEA II –CONTRIBUȚII ORIGINALE	73
5. Metode instrumentale utilizate în cercetare	73
5.1. Metode instrumentale utilizate pentru analiza POPurilor	73
5.1.1. Analiza PAhurilor utilizând GC-MS	73
5.1.2. Analiza POCurilor și PCBurilor folosind GC-ECD	74
5.2. Optimizarea metodelor de analiză	74
5.2.1. Materiale și reactivi utilizați	74
5.2.2. Procedura de extracție și curățare	76
5.2.3. Parametrii de validare	76
5.2.4. Rezultate experimentale pentru metodele de validare a POPurilor	79
5.3. Datarea sedimentelor și determinarea vârstei sedimentelor	86
5.3.1. Metoda de prelevare și pretratare	86
5.3.2. Măsurători ale radionuclizilor	88
6. Studiu de caz 1. Reconstrucția istoricului poluării pentru lacul deltaic Iacob	89
6.1. Descrierea ariei de studiu	89
6.1.1. Delta Dunării	89
6.1.2. Lacul Iacob	90
6.2. Colectarea și pretratarea probelor	91
6.3. Vârsta probelor de sedimente	92
6.4. Concentrațiile de POP din straturile de sedimente, distribuția, și sursele lor	93
6.4.1. Profilul, concentrațiile și sursele HAPurilor	93
6.4.2. Profilul, concentrațiile și sursele POCurilor	100

6.4.3. <i>Profilul și concentrațiile PCBurilor</i>	108
6.5. Stabilirea istoricului și a surselor de poluare cu POP în corelație cu debitele anuale ale Dunării	110
6.6. Evaluarea riscurilor ecologice/biologice folosind ghiduri de calitate a sedimentelor	113
6.7. Evaluarea riscurilor pentru sănătate, metodele BaP _{Eq} și TEQ	118
7. Studiu de caz 2. Reconstrucția istoricului poluării pentru lacul glacial Muntinu	120
7.1. Descrierea ariei de studiu	120
7.2. Colectarea și pretratarea probelor	121
7.3. Vârsta probelor de sedimente	121
7.4. Concentrațiile de POP din straturile de sedimente, distribuția, și sursele lor	122
7.4.1. <i>Profilul, concentrațiile și sursele HAPurilor</i>	122
7.4.2. <i>Profilul, concentrațiile și sursele POCurilor</i>	130
7.4.3. <i>Profilul și concentrațiile PCBurilor</i>	133
7.5. Evaluarea riscurilor ecologice/biologice folosind ghiduri de calitate a sedimentelor	135
7.6. Evaluarea riscurilor pentru sănătate, metodele BaP _{Eq} și TEQ	139
8. Studiu de caz 3. Reconstrucția istoricului poluării pentru lacul de câmpie Știucilor	142
8.1. Descrierea ariei de studiu	142
8.2. Colectarea și pretratarea probelor	143
8.3. Vârsta probelor de sedimente	144
8.4. Concentrațiile de POP din straturile de sedimente, distribuția, și sursele lor	145
8.4.1. <i>Profilul, concentrațiile și sursele HAPurilor</i>	145
8.4.2. <i>Profilul, concentrațiile și sursele POCurilor</i>	161
8.4.3. <i>Profilul și concentrațiile PCBurilor</i>	170
8.5. Evaluarea riscurilor ecologice/biologice folosind ghiduri de calitate a sedimentelor	173
8.6. Evaluarea riscurilor pentru sănătate, metodele BaP _{Eq} și TEQ	180
CONCLUZII FINALE	183
REFERINȚE BIBLIOGRAFICE	189
ANEXE	206
Anexa 1	206
Anexa 2	209

INTRODUCERE

Sedimentele reprezintă etapa finală de depunere a contaminanților activi și pot oferi informații privind sursele și concentrațiile contaminanților. Pornind de la premisa că sedimentele lacustre nu sunt puternic influențate de factori externi (sedimentare, suspensie, resedimentare), acestea ar putea oferi o bază solidă pentru reconstituirea istoricului poluării lacurilor.

Poluanții organici persistenti și durata lor lungă de viață pot fi utilizați pentru a oferi un istoric al poluării în ultima sută de ani. Pentru acest tip de studiu, este necesar să se ofere cronologii precise ale ratelor de sedimentare, care sunt importante nu numai pentru datarea sedimentelor, ci și pentru determinarea ratelor de acumulare a sedimentelor.

Pentru a urmări istoria efectului omului asupra problemelor de mediu, trebuie să ne referim la perioada cu cel mai mare impact, și anume ultimii 150 de ani. Odată cu revoluția industrială și apariția de noi industrii și activități umane, efectul uman asupra mediului a avut cel mai mare impact după mijlocul secolului al XIX-lea. Având în vedere expansiunea industrială din perioada postbelică din România, fenomenul poluării nu a fost considerat o prioritate pentru politicile guvernelor din acea perioadă. În plus, nu există date de monitorizare pentru compușii selectați în studiu, ceea ce creează o lacună în înțelegerea și cunoașterea gradului de poluare a factorilor de mediu cu aceste substanțe.

Multe substanțe au urme de radioactivitate de origine naturală, urmele radioactive fiind găsite în toate materiile de mediu și în toate formele de viață. Aplicarea metodelor radiometrice pentru geocronologia sedimentelor s-a bucurat de un succes serios, măsurarea urmelor de radioactivitate fiind efectuată de zeci de ani. Această procedură se efectuează pe carote de sedimente, prelevate de la diferite adâncimi, care sunt ulterior analizate în funcție de substanțele și compușii de interes. Odată cu apariția unui interes crescând pentru mediu și cu nevoia de cunoaștere a distribuției speciilor radioactive atât naturale, cât și artificiale, aceste metode de datare radioactivă au devenit un instrument perfect pentru interpretarea istoriei cronologice a sedimentelor contaminate. Aceste urme sunt ulterior interpretate pentru ratele de sedimentare și stabilirea unei linii cronologice pentru diferite adâncimi ale sedimentelor, fiind ulterior legate de profilurile de contaminare (Jeter, 2000).

În România există puține informații și studii privind poluarea cu compuși organici persistenti (Covaci et al., 2006; Ene et al., 2012; Ciucure et al., 2023) și cu atât mai puține studii privind istoricul poluării cu poluați organici persistenti (POPuri) (Winkels et al., 1998).

Prin urmare, noutatea acestei teze constă în furnizarea de informații privind reconstruirea poluării istorice, fiind prima determinare de acest fel în România, acest studiu având ca scop furnizarea de noi date privind amploarea și variația în timp a poluării cu compuși selectați în ultima sută de ani, utilizând ca metodologie datarea sedimentelor acvatice prin spectrometrie Gamma și analiza a trei categorii de POP (hidrocarburi aromatice policiclice, pesticide organoclorurate, policlorobifenili) prin tehnici analitice de înaltă performanță cum ar fi Cromatografia de gaze cuplată cu spectrometrie de masă (GC-MS) și Cromatografia de gaze cuplată cu Detector cu capture de electroni (GC-ECD).

Au fost alese trei tipuri diferite de lacuri, în care a fost interpretată distribuția poluanților organici persistenți din sedimentele lacustre, toate acestea pentru a înțelege mai bine diferențele și nivelul de poluare dintre cele trei lacuri. Primul este Lacul deltaic Iacob, situat în Delta Dunării, al doilea este Lacul glaciatic Muntinu (Iezerul Muntinului), care este situat în partea de sud a județului Vâlcea, foarte aproape de celebra Transalpină, iar al treilea și ultimul lac este Lacul Știucilor de câmpie, situat în apropierea vechiului oraș industrial Gherla.

Pentru a investiga influența antropogenă asupra concentrațiilor de POP în straturile de sedimente analizate, a fost necesară o serie de analize statistice multivariate. Parametrii de diagnostic atât pentru hidrocarburi, cât și pentru pesticide s-au bazat pe utilizarea rapoartelor moleculare ale compușilor investigați. Valorile utilizate pentru rapoarte au fost valorile absolute măsurate pentru cele 16 hidrocarburi aromatice policiclice (HAPuri) și 20 de pesticide organoclorurate (POCuri) selectate, care au fost apoi combinate cu 7 parametri de diagnostic pentru HAP și 7 parametri de diagnostic pentru POCuri.

O altă secțiune în atribuirea poluării este determinarea aspectelor de risc ecologic și biologic. Există mai multe metode de determinare a acestor tipuri de riscuri, dar în această lucrare, metodele alese sunt ghidurile privind calitatea sedimentelor, adesea cunoscute sub numele de SQGuri, după acronimele lor. Aceste ghiduri de calitate efectuate asupra sedimentelor reprezintă un mijloc de interpretare a efectelor contaminării cu diferite tipuri de substanțe chimice asupra populației de organisme care trăiesc în sedimente, rezultate care sunt raportate și populațiilor umane. În această lucrare, au fost utilizate 4 tipuri de rezultate SQG, rezultate utilizate ca niveluri prag pentru 14 hidrocarburi individuale, precum și valoarea totală a hidrocarburilor, valori pentru 8 OCP-uri individuale și valoarea totală raportată pentru toți cei 209 policlorobifenili (PCBuri).

Ultimul subiect referitor la poluarea modernă cu POP este evaluarea riscurilor pentru sănătate, care reprezintă evaluarea riscului pentru sănătatea umană în urma expunerii la poluanți precum compușii asemănători dioxinelor, care sunt substanțe chimice foarte toxice și

persistente, ce tind să se bioacumuleze în țesuturile grase ca urmare a rezistenței lor la metabolism și a caracterului lor hidrofob. Organizația Mondială a Sănătății (OMS) a dezvoltat un concept de factori de echivalență toxică (TEF), care sunt estimări ale toxicității atribuite câtorva compuși individuali, cum ar fi cei din clasa asemănătoare dioxinelor, estimări care sunt utilizate și astăzi ca ghid pentru evaluarea riscurilor pentru sănătatea umană. În acest studiu, PCBurile sunt singurele substanțe asemănătoare dioxinelor, dar există și TEFuri dezvoltate pentru câteva HAPuri, în principal pentru cele 16 HAPuri ale Agenției pentru Protecția Mediului din SUA (U.S. EPA), deoarece anumite HAPuri au caracteristici foarte toxice și cancerigene.

Această teză de doctorat este structurată în două părți, o parte teoretică, constând în studiul literaturii caracteristice temei tezei, și o parte experimentală, care include noile rezultate experimentale obținute, interpretarea și discutarea acestora.

Partea teoretică este alcătuită din 4 capitole care conțin date generale despre poluanții organici persistenti și clasele în care sunt împărțiți, soarta acestui tip de compuși în mediu, riscurile pe care le implică acești compuși atât asupra sănătății, cât și asupra riscurilor biologice și ecologice și, în final, metodologia de reconstituire a istoricului poluării.

Partea experimentală este, de asemenea, structurată în 4 capitole, care descrie metodele instrumentale utilizate în această cercetare, rezultatele obținute în urma studiului celor trei lacuri, precum și interpretarea acestora.

Rezultatele prezentate în acest studiu au fost obținute în timpul studiilor doctorale și au fost prezentate la evenimente științifice internaționale în străinătate, fiind publicate sau în curs de publicare în reviste cotate WOS.

La finalul acestei teze se găsesc următoarele anexe:

- ✓ Lista abrevierilor utilizate frecvent în prezenta teză de doctorat (Anexa 1),
- ✓ Lista publicațiilor științifice și a lucrărilor prezentate la evenimente științifice bazate pe cercetările efectuate în timpul studiului doctoral (Anexa 2).

O BUNĂ ÎNȚELEGERE A TRECUTULUI NE PERMITE SĂ STABILIM MĂSURI ȘI DIRECȚII VIITOARE CARE PERMIT DEZVOLTAREA DURABILĂ A SOCIETĂȚII ȘI O SĂNĂTATE RIDICATĂ A MEDIULUI ȘI A OAMENILOR.

1. Poluanți/substanțe organice persistente

Poluanții organici persistenti (POP) sunt substanțe chimice toxice pe bază de carbon, care, conform descrierii Programului Națiunilor Unite pentru Mediu UNEP 2025a, constau din materiale cu anumite proprietăți fizico-chimice și, odată ce ajung în mediu, tind să rămână în forma lor inițială timp de ani de zile, fiind distribuite pe scară largă în mediu prin procese naturale de transport, sunt stocate în toate ființele vii și sunt toxice pentru toate formele de viață.

Aceștia sunt în principal compuși liposolubili care tind să se bioamplifice și să se bioacumuleze în țesuturile adipoase, ajungând în rețeaua trofică, reprezentând astfel un risc pentru mediu și sănătatea umană pentru generațiile viitoare, rezultând efecte toxice acute și cronice (Berntssen et al., 2017; UNEP, 2025a).

Așa cum sugerează și numele lor, acești compuși sunt persistenti în mediu, putând rezista ani de zile, chiar decenii, înainte de a se descompune. Sunt omniprezenti în mediu și, datorită persistenței și rezistenței lor la degradare, pot fi transportați pe distanțe foarte lungi, fiind detectați în materia din mediu, cum ar fi solul, sedimentele, organismele bentonice, coloanele de apă și atmosfera (Mortimer, 2013). Sunt rezistenți la majoritatea fenomenelor de degradare, cum ar fi degradarea fotolitică, biologică și chimică, ceea ce duce la timpi de înjumătățire lungi și la o persistență ridicată în materia din mediu (De Rosa et al., 2022).

Datorită persistenței și potențialei lor toxicități pentru oameni și mediu, utilizarea lor a fost interzisă oficial în anii 1980. Deși mulți dintre poluanții organici persistenti (POP) au fost interziși de zeci de ani, aceștia pot fi încă frecvent detectați în corpul uman, anumite studii sugerând că organismul femeii nu numai că reține acest tip de compuși în serul matern, sângele din cordonul ombilical și placenta, dar îi transmite și nou-născuților prin laptele matern. Chiar și la un nivel scăzut de expunere la POP, aceștia prezintă un risc ridicat de a dezvolta carcinoame, alergii și hipersensibilitate, având efecte perturbatoare asupra sistemului reproducător, endocrin și imunitar. (Hu et al., 2021; UNEP, 2025a).

POP-urile includ o varietate de substanțe chimice toxice, în special dibenzo-p-dioxine policlorurate (PCDD), dibenzofurani policlorurați (PCDDF) și bifenili policlorurați (PCB), pesticide organoclorurate (OCP), care au fost studiate pe larg timp de decenii și s-au numărat printre primele clase de compuși incluși în prima listă a Convenției de la Stockholm din 2001 privind prevenirea, eliberarea și reducerea POP-urilor din mediu. Lista compușilor din Convenția de la Stockholm a fost actualizată de-a lungul anilor, cu alți POP, cum ar fi ignifuganții bromurați, cum ar fi eterii difenil polibromurați (PBDE), adăugați pe listă în 2009,

hexabromociclododecanii (HBCDD) adăugați în 2013, alchilii perfluorurați, cum ar fi sulfonatul de perfluorooctan (PFOS), împreună cu sărurile sale în 2017, și fluorura de perfluorooctan sulfonil (PFOSF) în 2004. Alte categorii de POP încep să-și facă simțită prezența toxică în mediu, printre care se numără dioxinele bromurate și halogenate mixte, furanii și bifenilii, naftalina policlorurată și hidrocarburile aromatice policiclice (HAP) (Mortimer, 2013; UNEP, 2025b).

1.1. Pesticide organoclorurate (POC)

Pesticidele organoclorurate (OCP) sunt o clasă de poluanți organici persistenți, adesea denumiți hidrocarburi aromatice clorurate (Albanese & Guarino, 2022). Această clasă constă dintr-un grup vast de compuși, fiecare dintre ei având structuri și caracteristici diverse. Compușii organici care conțin cinci sau mai mulți atomi clorurați sunt cunoscuți sub numele de organoclorurate (Singh et al., 2022). Sunt foarte rezistenți la degradarea biologică, microbiologică și chimică, timpul lor de înjumătățire variind de la luni la decenii (Darko & Acquah, 2007). Alte denumiri atribuite pesticidelor sunt insecticide, fungicide, bactericide, erbicide și rodenticide, majoritatea pesticidelor având capacitatea de a distruge mulți dintre dăunători și buruieni, dar existând și unele clase care au fost create special pentru un anumit agent patogen (Jayaraj et al., 2016).

Acestea au fost utilizate timp de decenii în agricultura mondială, unde au fost aplicate în cantități mari, fiind încă prezente în elemente de mediu precum atmosfera, apa, solul, sedimentele, viața marină și alimentele. OCP-urile sunt substanțe chimice foarte persistente și tind să se bioacumuleze în lanțurile trofice, fiind considerate astfel o amenințare la adresa sănătății ființelor vii, aspect care a dus la interzicerea producției și utilizării lor la începutul anilor 1980 (De Rosa et al., 2022).

Această clasă de compuși a fost utilizată pe scară largă timp de decenii, în principal ca insecticide și fungicide în agricultură, prin interferența cu sistemul nervos, dar a fost utilizată și în sănătatea publică (Sparling, 2006). OCP-urile au arătat rezultate foarte bune, motiv pentru care au revoluționat agricultura la mijlocul secolului al XX-lea, fiind preferate în favoarea altor clase de pesticide din acele vremuri.

Sunt compuși semivolatili, fiind, prin urmare, transportați pe distanțe lungi ca particule în suspensie și, datorită naturii lor hidrofobe, tind să se fixeze cel mai adesea pe materiale solide, găsindu-se într-o gamă largă de materii din mediu, cum ar fi solul, sedimentele, apele, peștii și alimentele. Ca urmare a aplicării lor pe solurile de suprafață, ajung în mediul acvatic prin scurgere sau depunere atmosferică, dar, având în vedere natura lor hidrofobă, sunt

îndepărtați din apa de suprafață și se fixează pe sedimentele de pe fundurile lacurilor, dar pot ajunge în coloana de apă prin fenomene precum turbulența apei sau alte activități care perturbă sedimentele. Particulele de sediment care au conținut organic și porozitate mare au o capacitate mare de adsorbție, ajungându-se la concluzia că sedimentul reprezintă o sursă majoră de depozitare pentru un număr mare de pesticide aplicate și că mediul marin este unul dintre principalele locuri de acumulare a OCP-urilor și PCB-urilor (Kuranchie-Mensah et al., 2012; De Rosa et al., 2022).

Datorită persistenței lor în mediu și lipofilicității, au tendința de a se bioacumula și bioamplifica prin lanțul trofic, fiind detectate în toate clasele de organisme vii (Albanese & Guarino, 2022). Prin urmare, utilizarea lor a fost interzisă încă din anii 1970 în SUA și în întreaga lume încă din anii 1980 (Purdue et al., 2007). În ciuda interzicerii lor, unele dintre ele sunt încă utilizate pentru combaterea bolilor, cum ar fi DDT-ul pentru malarie în zone precum Africa, India și America de Sud (IARC 113, 2018) și lindanul (γ -HCH) pentru tratamentul păduchilor și scabiei (Schaefer et al., 2015). În 2001, Convenția de la Stockholm a clasificat oficial un anumit număr de OCP-uri drept poluanți organici persistenți (POP), 9 dintre aceștia fiind enumerați în lista lor „dirty dozen”, care include compuși precum aldrin, clordan, DDT, dieldrin, endrin, hexaclorobenzen, heptaclor, α -endosulfan, β -endosulfan, mirex și HCH cu izomerii săi α -, β - și γ - (Albanese & Guarino, 2022). Multe pesticide care au fost comercializate de-a lungul anilor au fost și sunt încă vândute sub formă de amestecuri izomerice, chiar dacă aspectele lor toxicologice pot fi diferite în funcție de izomeri. Prin urmare, a existat și încă există o tendință de a utiliza produse cu un singur izomer (Sutherland et al., 2004).

O analiză a OCP-urilor realizată de Jayaraj (2016) afirmă că aproximativ 40% din totalul pesticidelor utilizate aparțin clasei organoclorurate și, datorită costului lor redus, pesticide precum DDT-urile, HCH-urile, aldrinul și dieldrinul sunt considerate printre cele mai utilizate dintre pesticidele vechi (Jayaraj et al., 2016).

Din punct de vedere structural, OCP-urile sunt împărțite în cinci grupe (Blus, 2002):

- I. Diclorodifeniltricloroetan (DDT) cu compușii săi de degradare diclorodifenildicloroetilenă (DDE) și diclorodifenildicloroetan (DDD);
- II. Hexaclorociclohexan (HCH) cu izomerii săi α -, β -, δ -, γ -, primii 3 izomeri fiind toți produși secundari ai acestuia din urmă, γ -HCH, cunoscut și sub numele de lindan;
- III. Ciclodiene, în special aldrină, dieldrină, endrină, endosulfan, heptaclor și clordan;
- IV. Toxafen cu alte substanțe chimice înrudite;
- V. Mirex și clordeconă.

Lista cu compușii inițiali și compușii de degradare este prezentată în **tabelul 1** și **tabelul 2**.

Tabelul 1. POCuri și anumite caracteristici fizico-chimice (din: Sparling et al., 2016)

Denumire	Clasa	FM ^a	MM	Solubilitate în apă (mg/L)*	Timp de înjumătățire în mediu	Anul interzice rii	K _{ow}	K _{oc}	pt (°C) ^a	Clasificare OMS
<i>p,p'</i> -DDT	DDTuri	C ₁₄ H ₉ Cl ₅	355	0.001	15 ani	1972	6	5.63	108.5	Pericol moderat
<i>p,p'</i> -DDE		C ₁₄ H ₈ Cl ₄	318	0.06	15 ani	1972	5.6–6.9	5.94	89	Ușor periculos
<i>p,p'</i> -DDD		C ₁₄ H ₁₀ Cl ₄	320	0.05	15 ani	1972	5.0–6.2	5.36	110	Pericol acut improbabil
Metoxiclor		C ₁₆ H ₁₅ Cl ₃ O ₂	345	0.1	128 zile	2003	4.8–5.1	3.13	87	Pericol acut improbabil
γ-HCH	HCHuri	C ₆ H ₆ Cl ₆	291	7	100-1424 zile	Tolerat	3.7	135. 5	113	Pericol moderat
HCB		C ₆ Cl ₆	285	0.04	1000 zile	1966	3.9–6.4	4.75	228	Pericol acut improbabil
Aldrin	Ciclodiene	C ₁₂ H ₈ Cl ₆	365	0.03	365 zile	1974	6.5	4.24	104	Foarte periculos
Dieldrin		C ₁₂ H ₈ Cl ₆ O	381	0.186	1000 zile	1987	3.6–6.2	4.08	175	Foarte periculos
Endrin		C ₁₂ H ₈ Cl ₆ O	381	0.24	4300 zile	1987	3.2–5.3	4.00	200	Foarte periculos
Endosulfan		C ₉ H ₆ Cl ₆ O ₃ S	407	0.5	4-200 zile	Eliminat din 2010	3.1	4.09	106	Foarte periculos
Chlordane		C ₁₀ H ₆ Cl ₈	410	0.06	283-1387 zile	1988	6	4.78	106	Pericol moderat
Heptaclor		C ₁₀ H ₅ Cl ₇	373	0.06	250 zile	Tolerat	4.4–5.5	4.38	96	Foarte periculos – Pericol moderat

FM – formula moleculară; MM – masa moleculară; K_{ow} – coeficientul octanol-apă; K_{oc} – coeficientul de partiție sol-apă;

pt (°C) – punctul de topire;

a – PubChem, 2025a;

b – Jayaraj et al., 2016;

* – Cu cât solubilitatea în apă este mai mare, cu atât sunt mai mari șansele de a găsi un anumit compus dizolvat în apă la concentrații toxice. Un anumit compus cu solubilitate scăzută în apă este mai puțin probabil să fie prezent în coloanele de apă ale lacurilor, iazurilor și râurilor. (Sparling et al., 2016).

Tabelul 2. Caracteristicile metaboliților și compușilor de degradare ale anumitor compuși-părinți ai POCurilor

Denumire	Clasa de POCuri	FM ^a	MM ^a	Solubilitate în apă (mg/L)	K _{OW}	K _{OC}	pt (°C)
<i>o,p'</i> -DDT	DDTuri	C ₁₄ H ₉ Cl ₅	355	0.085 ^b	6.79 ^b	5.35 ^b	74 ^b
<i>o,p'</i> -DDE		C ₁₄ H ₈ Cl ₄	318	0.14 ^b	6.00 ^b	5.19 ^b	-
<i>o,p'</i> -DDD		C ₁₄ H ₁₀ Cl ₄	320	0.1 ^b	5.87 ^b	5.19 ^b	78 ^b
α -HCH	HCHuri	C ₆ H ₆ Cl ₆	291	2 ^e	3.8 ^d	3.57 ^f	158 ^c
β -HCH		C ₆ H ₆ Cl ₆	291	0.2 ^e	3.78 ^d	3.57 ^f	310 ^c
δ -HCH		C ₆ H ₆ Cl ₆	291	31 ^e	4.14 ^d	3.8 ^f	138 ^c
endrin-aldehyde	Ciclodiene	C ₁₂ H ₈ Cl ₆ O	381	-	4.8 ^a	-	235 ^a
α -endosulfan		C ₉ H ₆ Cl ₆ O ₃ S	407	-		3.6 ^d	230 ^a
β -endosulfan		C ₉ H ₆ Cl ₆ O ₃ S	407	-		4.3 ^d	210 ^a
endosulfan-sulphate		C ₉ H ₆ Cl ₆ O ₄ S	423	0.22 ^a	3.66 ^a	-	358 ^a
heptachlor-epoxide		C ₁₀ H ₅ Cl ₇ O	389	insolubil	-	-	16 ^c
tecnazene	Compuși	C ₆ HCl ₄ NO ₂	260	2.09 ^a	4.38 ^a	-	99 ^a
quintozene	nitroderivați	C ₆ Cl ₅ NO ₂	295	0.44 ^a	4.22 ^a	-	146 ^a

FM – formula moleculară; MM – masa moleculară; K_{OW} – coeficientul octanol-apă; K_{OC} – coeficientul de partiție sol-apă; pt (°C) – punctul de topire; “-” nu este specificat;

a – PubChem, 2025a;

b – ATSDR, 2022a;

c – IARC 20, 1979;

d – Sutherland et al., 2004;

e – NTS, 2025;

f – ATSDR, 2005;

1.1.2. Sursele POCurilor

POCurile pot ajunge în mediu în urma aplicării pesticidelor, a deșeurilor poluate cu compuși organoclorurați care au fost aruncați în anumite gropi de gunoi, a deșeurilor industriale provenite de la anumite unități care sintetizează substanțe chimice organoclorurate. Fiind compuși volatili, aceștia pot fi transportați pe distanțe lungi, depunându-se ulterior pe materiale solide (**Figura 2**), cum ar fi solurile și sedimentele (Jayaraj et al., 2016).

Expunerea umană la POCuri se realizează prin inhalarea particulelor de POCuri din aer, absorbție dermală, apă și ingestie alimentară, aceasta fiind principala sursă de POCuri pentru om, în special din alimentele de origine animală, unele studii indicând un aport alimentar între 5-30 ng/kg greutate corporală pentru adulți și copii (Berntssen et al., 2017; EFSA, 2006a; Singh et al., 2022; Pănescu et al., 2024a). O altă sursă importantă de expunere la POCuri este absorbția dermală pe termen lung din produsele cosmetice contaminate (Darbre, 2006; Singh et al., 2022).

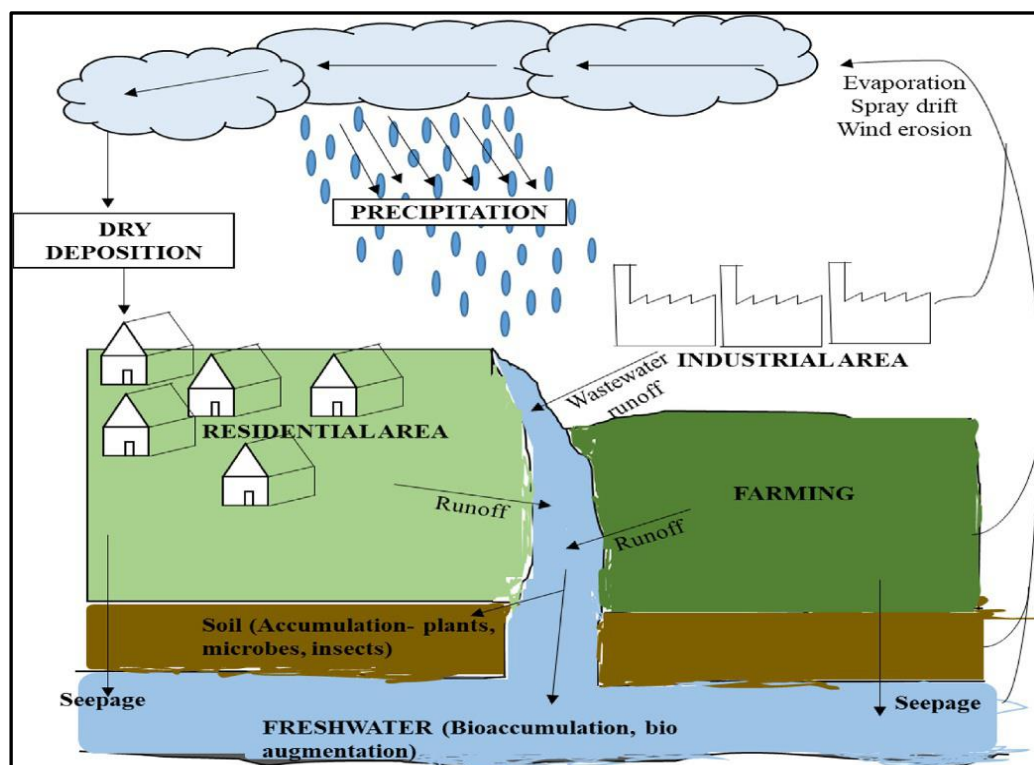


Figura 2. Ciclul pesticidelor în mediu (sursa: Singh et al., 2022)

1.2. Policlorobifenili (PCB)

Policlorobifenilii (PCBuri) sunt o clasă de compuși chimici aromatici sintetici, în care toți sau doar o parte din atomii de hidrogen atașați la un inel bifenil sunt substituiți cu atomi de clor. Acești poluanți sunt împărțiți în 209 congeneri și sunt considerați foarte persistenți în mediu. PCBurile au și alte sinonime, cum ar fi bifenili clorurați, difenili clorurați, clorobifenili sau policlorobifenili (IARC 107, 2016).

Au fost descoperiți în 1825, sintetizați de Michael Faraday, prezentați sub denumirea de „hexaclorură de benzen”, obținuți prin reacția benzenului cu clorul în prezența radiațiilor solare. Au fost eliberați cu succes pentru uz comercial în 1929, fiind în întregime de origine antropică, produși ca și substanțe chimice industriale, fiind comercializați ca amestecuri complexe, niciodată ca și compuși singolari, cu izomeri multipli la diferite grade de clorurare, fiind utilizați în diverse industrii, cum ar fi fluidele dielectrice pentru condensatoare și transformatoare, uleiuri lubrifiante, fluide de transfer termic, și ca aditivi în pesticide, vopsele, hârtie autocopiativă, adezivi și materiale plastice, fiind produși în peste un milion de tone din 1929 până la mijlocul anilor 1970 (Erikson, 2001; Loganathan & Lam, 2011).

În funcție de origine și de țara în care au fost produse, PCB-urile au fost comercializate sub diferite denumiri: Aroclor în Statele Unite, Chlophen în Germania, Kaneclor în Japonia, Phenoclor și Pyralene în Italia (Megson, 2019; Erikson, 2001), Fenclor în Franța (Erikson, 2001), Sovtol și TCB în URSS-Rusia (AMAP, 2000) și Delor în Cehoslovacia (Erikson, 2001).

Datorită faptului că PCB-urile au arătat rezistență la temperaturi ridicate (UNEP, 1999), la oxidare, la acizi și la baze (Bozlaker et al., 2008), majoritatea produselor pe bază de PCBuri au fost utilizate în principal pentru activități industriale, cum ar fi fluidele dielectrice din condensatoarele și transformatoarele electronice (Jiang et al., 1997; Harrad et al., 1994; AMAP, 2000), producția de hârtie autocopiativă, aditivi în plastic, acoperiri de suprafață în vopsele, lubrifianți și uleiuri hidraulice (Markowitz, 2018; Hong et al., 2005; AMAP, 2000; UNEP, 1999; Kalmaz & Kalmaz, 1979).

După mai multe considerații din partea reprezentanților de mediu din diferite țări, s-a stabilit că PCBurile reprezintă un pericol pentru mediu datorită comportamentului lor toxic, persistenței și bioacumulării, astfel încât producția lor a fost oprită la sfârșitul anilor 1970, și începutul anilor 1980 (Reddy et al., 2019), dar aceștia au continuat să fie produși în unele regiuni până la începutul anilor 1990 (AMAP, 2000). Primele reglementări oficiale importante privind PCBurile au fost în 1998 la Protocolul de la Aarhus, în care scopul era reducerea și eliminarea lor din mediu, dar cea mai importantă decizie a fost luată în 2001 la Convenția de

la Stockholm, în care acestea au fost incluse în prima listă de substanțe chimice periculoase, așa-numitele „dirty dozen”, unde apar atât în anexa A (eliminare), cât și în anexa C (Producție neintenționată) (UNEP, 2025c).

Acestea sunt identificate în mod obișnuit folosind sistemul de numerotare în ordine numerică, de la PCB 1 până la ultimul, care este PCB 209. Acest sistem a fost utilizat pentru prima dată în 1980, când Ballschmiter și Zell au dezvoltat o schemă pentru numerotarea fiecărui congener individual de PCB în ordine crescătoare, în funcție de numărul de substituții ale atomilor de clor din fiecare secvență (Ballschmiter & Zell, 1980) (**Tabelul 5**). De exemplu, sinonimul pentru PCB 158 este 2,3,3',4,4',6-Hexaclorobifenil. Acest sistem este încă utilizat ca referință în prezent, iar utilizarea sa este confirmată chiar și de Uniunea Internațională a Chimiei Pure și Aplicate (IUPAC).

În această clasă de compuși, între 2 și 10 atomi de clor sunt atașați la o moleculă de bifenil. În funcție de locația și numărul de atomi de clor prezenți într-o moleculă de PCB, se pot găsi date despre toxicitatea, caracteristicile fizico-chimice și originea acestora, dar comportamentul lor în mediu este determinat și de numărul de atomi de clor din inelul bifenil (Wolska et al., 2012).

„Fiecare grup omolog are un anumit număr de izomeri: mono-clorobifenil-3, di-12, tri-24, tetra-42, penta-46, hexa-42, hepta-24, octa-12, nona-3 și decaclorobifenil 1” (Megson, 2019).

PCBurile pot fi grupate în funcție de numărul de atomi de clor, rezultând 10 grupe omoloage (**Tabelul 6**), de la nonaclorobifenili la decaclorobifenili, majoritatea PCBurilor (mai mult de 60%) fiind tetra- până la hexaclorobifenili (IARC Monographs 107, 2016).

Dintre toți cei 209 congeneri de PCBuri este dificil să se determine toți, astfel, pentru a avea o determinare corectă, anumite amestecuri de PCBuri sunt utilizate ca standard pentru cuantificarea congenerilor potriviți din probe de mediu sau a altor produse. Un indicator important al PCBurilor sunt cele 12 PCBuri de tip dioxină (77, 81, 105, 114, 118, 123, 126, 156, 157, 167, 169, 189), sugerați de Organizația Mondială a Sănătății (OMS) și recomandați a fi utilizați pentru evaluarea riscului pentru sănătatea umană (Megson et al., 2019). Acestor PCBuri de tip dioxină li s-au atribuit factori de echivalență a toxicității (TEF) de către OMS, fiind revizuite de Van den Berg et al., 2006, fiind considerate a avea o toxicitate mai mare în comparație cu restul compușilor PCB (IARC Monograph 107, 2016).

Tabelul 5. Numărul atribuit PCBurilor determinat de Ballschmitter & Zell, 1980 și poziția atomilor de clor pentru fiecare inel fenil al PCBurilor stabilit de IUPAC (sursa: IARC Monograph 107, 2016)

Poziție ^b	2	3	4	2,3	2,4	2,5	2,6	3,4	3,5	2,3,4	2,3,5	2,3,6	2,4,5	2,4,6	3,4,5	2,3,4,5	2,3,4,6	2,3,5,6	2,3,4,5,6
none	1	2	3	5	7	9	10	12	14	21	23	24	29	30	38	61	62	65	116
2'	4	6	8	16	17	18	19	33	34	41	43	45	48	50	76	86	88	93	142
3'		11	13	20	25	26	27	35	36	55	57	59	67	69	78	106	108	112	160
4'			15	22	28	31	32	37	39	60	63	64	74	75	81*	114*	115	117	166
2',3'				40	42	44	46	56	58	82	83	84	97	98	122	129	131	134	173
2',4'					47	49	51	66	68	85	90	91	99	100	123*	137	139	147	181
2',5'						52	53	70	72	87	92	95	101	103	124	141	144	151	185
2',6'							54	71	73	89	94	96	102	104	125	143	145	152	186
3',4'								77*	79	105*	109	110	118*	119	126*	156*	158	163	190
3',5'									80	107	111	113	120	121	127	159	161	165	192
2',3',4'										128	130	132	138	140	157*	170	171	177	195
2',3',5'											133	135	146	148	162	172	175	178	198
2',3',6'												136	149	150	164	174	176	179	200
2',4',5'													153	154	167*	180	183	187	203
2',4',6'														155	168	182	184	188	204
3',4',5'															169*	189*	191	193	205
2',3',4',5'																194	196	199	206
2',3',4',6'																	197	201	207
2',3',5',6'																		202	208

a – Schemă dezvoltată de Ballschmitter și Zell, 1980, pentru numerotarea fiecărui congener individual de PCB în ordine crescătoare în raport cu numărul de substituții ale atomilor de clor din fiecare secvență;

b – Poziția atomului de clor pe fiecare inel;

* – PCBuri de tip dioxină indicate cu o altă culoare.

Tabelul 6. Grupuri omoloage ale PCBurilor și anumite proprietăți fizico-chimice (sursa: IARC Monograph 107, 2016)

Grup	CAS No. ^a	Formula Moleculară	Nr de izomeri	BZ nr ^b	Masa moleculară	Procent Cl (% w/w)	Punct de topire (°C) ^c	Punct de fierbere (°C) ^d
Monochlorobiphenyl	27323-18-8	C ₁₂ H ₉ Cl	3	1–3	188.66	18.79	25–77.9	285
Dichlorobiphenyl	25512-42-9	C ₁₂ H ₈ Cl ₂	12	4–15	223.10	31.77	24.4–149	312
Trichlorobiphenyl	25323-68-6	C ₁₂ H ₇ Cl ₃	24	16–39	257.55	41.30	28–87	337
Tetrachlorobiphenyl	26914-33-0	C ₁₂ H ₆ Cl ₄	42	40–81	291.99	48.65	47–180	360
Pentachlorobiphenyl	25429-29-2	C ₁₂ H ₅ Cl ₅	46	82–127	326.44	54.30	76.5–124	381
Hexachlorobiphenyl	26601-64-9	C ₁₂ H ₄ Cl ₆	42	128–169	360.88	58.93	77–200	400
Heptachlorobiphenyl	28655-71-2	C ₁₂ H ₃ Cl ₇	24	170–193	395.33	62.77	83–149	417
Octachlorobiphenyl	55722-26-4	C ₁₂ H ₂ Cl ₈	12	194–205	429.77	65.98	159–162	432
Nonachlorobiphenyl	53742-07-7	C ₁₂ HCl ₉	3	206–208	464.22	68.73	182.8–206	445
Decachlorobiphenyl	2051-24-3	C ₁₂ Cl ₁₀	1	209	498.66	71.10	305.9	456

a – CAS (Chemical Abstract Service);

b – Numărul fiecarui PCB determinat de Ballschmitter & Zell, 1980;

c – Valori aproximative în funcție de intervalul dintre izomeri;

d – Valori medii pentru toți izomerii unui anumit grup.

1.2.1. Sursele PCBurilor

Alte produse secundare ale PCBurilor continuă să fie eliberate în mediu în mod neintenționat prin activități chimice precum incinerarea deșeurilor, arderea combustibililor și chiar prin vaporizarea din surse care conțineau produse PCB (Pandelova et al., 2006; Dyke et al., 2003; Bozlaker et al., 2008). Chiar și în prezent, principalele surse de PCB-uri aparțin utilizării intense a vechilor produse comerciale care conțineau PCB și volatilizării acestora, dar pot fi eliberate și prin ardere, procese termice industriale sau în mod neintenționat ca produse secundare din diverse industrii (Mao et al., 2021). Cu toate acestea, principalele surse de PCB-uri sunt emisiile provenite din producția de energie electrică, producția de oțel, incinerarea diverselor deșeuri, emisii care ulterior se vor volatiliza și se vor depune pe materiale solide, cum ar fi solurile și sedimentele (Montano et al., 2022). Deoarece sunt rezistente la degradare și nu se degradează rapid în mediu, acestea tind să se bioacumuleze (Erikson, 2001).

Astfel, aceste substanțe chimice au fost găsite în elemente din mediu precum aerul (Dreyer & Minkos 2023; Mastin et al., 2022), sol (Remelli et al., 2022; Qin et al., 2022) și apă (Güzel et al., 2022; Huang et al., 2020), cu cantități semnificative chiar și în produse alimentare vitale precum peștele (Mikolajczyk et al., 2020), carnea (Barone et al., 2019), fructele (Grassi et al., 2010) și legumele (Shen et al., 2016).

Fructele și legumele tind să aibă concentrații mai mici de poluanți organici, cum ar fi PCDD-urile, PCDF-urile și PCB-urile, în comparație cu peștele și alte produse de origine animală (Zuccato et al., 1999). În prezent, au fost detectați subproduși ai PCB-urilor mai puțin cunoscuți în surse de mediu din diferite locații. De asemenea, au fost găsite PCBuri în pigmenți și coloranți mai noi și mai moderni, acesta fiind un argument puternic că aceste PCB-uri nu își au originea în produsele comerciale tradiționale, atestând astfel o nouă eră a prezenței PCB-urilor non-moderne în mediul înconjurător (Grossman, 2013).

După ce au fost considerate extrem de toxice și încă de la interzicerea lor la sfârșitul anilor 1970, acești compuși se regăsesc în aproape toate aspectele legate de mediu, unde continuă să fie considerate dăunătoare pentru oameni și animale. Astfel, au devenit o sursă importantă care necesită monitorizare permanentă.

1.3. Hidrocarburi aromatice policiclice (HAP)

Hidrocarburile aromatice policiclice (HAP) sunt o clasă de compuși de origine organică care se găsesc omniprezent în toate sectoarele mediului și sunt considerați un pericol atât pentru sănătatea umană, cât și pentru cea a mediului, datorită toxicității și carcinogenității lor ridicate. Originea lor provine în cea mai mare parte din activități antropogene, dar poate proveni și din procese naturale. Multe dintre ele sunt clasificate drept poluanți organici persistenti și sunt inerte din punct de vedere chimic.

Această clasă de compuși a fost studiată intens timp de mai multe decenii pentru a înțelege efectele și soarta lor asupra mediului. Stogiannidis & Laane, 2015 citează o listă de 660 de compuși HAP inițiali, dezvoltată în 1997 by Sander and Wise, care constă dintr-o listă de compuși aromatici care conțin inele condensate conectate între ele, variind de la un inel aromatic (benzen) până la HAP cu nouă inele.

Nu sunt inodore, deoarece pot avea un miros foarte slab. HAPurile apar de obicei ca amestecuri de multicomponente, nu ca și compuși individuali, iar ca substanțe chimice în stare pură se găsesc de obicei sub formă solidă de culoare albă, dar mai pot fi incolore, galben pal sau verde (ATSDR, 2014; Ravindra et al., 2008b). HAP-urile sunt clasificate drept compuși organici semivolatili, cu caracteristici hidrofobe și lipofile și, datorită naturii lor hidrofobe, tind să se adsorbă destul de rapid la materia organică sub formă de particule din sedimente sau funingine (Stogiannidis & Laane, 2015).

HAP-urile sunt larg răspândite în mediu, ajungând în toate sectoarele mediului, cum ar fi atmosfera, apa, sedimentele și biota, iar soarta și distribuția lor în mediu sunt strâns legate de proprietățile lor fizico-chimice (Lourenço et al., 2023).

Acestea sunt prezente în atmosferă în două faze, una sub formă de gaz, iar cealaltă sub formă de particule. Modul în care sunt distribuite depinde de factori precum dimensiunea particulelor în suspensie, presiunea de vapori a acestora, temperatura ambiantă și solubilitatea compusului (Baek et al., 1991).

Majoritatea HAPurilor sunt solubile în solvenți organici nepolari și nu sunt solubile în apă. Acești compuși de origine organică sunt alcătuiți din două sau mai multe inele aromatice condensate. Mai sunt numite și hidrocarburi aromatice polinucleare, sau inele aromatice cu cicluri condensate. HAPurile care se găsesc pe scară largă în mediu pot conține mai multe inele aromatice, de obicei de la două la șapte inele, dar a fost raportată și prezența compușilor cu mai multe inele. HAPurile nu diferă de alte hidrocarburi, acestea având hidrogen și carbon în compoziția lor, dar există unii compuși în care unul dintre atomii de carbon este înlocuit cu un

atom de azot, oxigen sau sulf, care sunt numiți aromatici heterociclici sau compuși aromatici policiclici (PAC) (Boehm, 2005).

Acești compuși au caracteristici fizice și chimice diferite datorită masei lor moleculare, ceea ce influențează circulația și soarta lor în mediu. În cazul uleiurilor și derivatelor de petrol din apă, procese precum solubilizarea, evaporarea, biodegradarea și fotooxidarea au loc în primele ore după deversare (Fingas, 2005). Expunerea acestor compuși la lumină și contactul cu alte substanțe chimice afectează toxicitatea amestecurilor de HAP sau a HAPurilor individuale. De asemenea, concentrația și structurile HAPurilor influențează magnitudinea efectelor toxicologice, carcinogenității, mutagenității și genotoxicității (Logan, 2007).

Proprietățile fizico-chimice, modul în care HAP-urile interacționează cu mediul și organismele sale sunt puternic corelate cu numărul și poziția inelelor lor aromatice (UNEP, 1992). Așadar, cu cât numărul de inele aromatice este mai mare, cu atât punctele de topire și de fierbere vor fi mai ridicate, ceea ce va duce la o solubilitate mai mică în apă, o presiune de vapori mai mică și o natură hidrofobă, ducând la afinitate pentru materialele organice și depunere în sedimente (Lourenço et al., 2023).

Există o listă ce cuprinde 16 HAPuri prioritare alese de U.S.EPA, care include câțiva compuși părinți, care sunt detectați cel mai frecvent în monitorizarea mediului. Cei 16 compuși selectați sunt: naftalină (NAP), acenaftilenă (ACY), acenaftenă (ACE), fluoren (FL), fenantren (PHE), antracen (ANT), fluorantenă (FLT), pirenă (PYR), benz[*a*]antracen (BaA), crisenă (CRY), benzo[*b*]fluorantenă (BbF), benzo[*k*]fluorantenă (BkF), benzo[*a*]pirenă (BaP), indeno[123-*cd*]pirenă (IPYR), dibenzo[*ah*]antracen (DbahA) și benzo[*ghi*]perilenă (BghiP) (**Tabelul 7**) (U.S. EPA, 2025a), și toți sunt incluși și în Lista poluanților prioritari a EPA (U.S. EPA 2025b).

Tabelul 7. Caracteristicile celor 16 HAPuri prioritare

Denumire	Prioritate ^a	FM ^b	MM ^b	NIA ^b	pf (°C) ^b	Distribuția în mediu ^b
Naftalină	E, U	C ₁₀ H ₈	128	2	218	Particule și fază gazoasă
Acenaftilenă	U	C ₁₂ H ₈	152	2	280	Fază gazoasă
Acenaftenă	U	C ₁₂ H ₁₀	154	2	279	Fază gazoasă
Fluoren	B, U	C ₁₃ H ₁₀	166	2	295	Particule și fază gazoasă
Fenantren	U	C ₁₄ H ₁₀	178	3	340	Particule și fază gazoasă
Antracen	E, U	C ₁₄ H ₁₀	178	3	342	Particule și fază gazoasă
Fluorantenă	E, U	C ₁₆ H ₁₀	202	3	375	Particule și fază gazoasă
Pirenă	U	C ₁₆ H ₁₀	202	4	393	Particule și fază gazoasă
Benz[<i>a</i>]antracen	C, U,	C ₁₈ H ₁₂	228	4	400	Particule și fază gazoasă
Crisenă	C, U,	C ₁₈ H ₁₂	228	4	448	Particule și fază gazoasă
Benzo[<i>b</i>]fluorantenă	C, E, U,	C ₂₀ H ₁₂	252	4	481	Particule și fază gazoasă
Benzo[<i>k</i>]fluorantenă	C, E, U	C ₂₀ H ₁₂	252	4	480	Particule și fază gazoasă
Benzo[<i>a</i>]pirenă	C, E, U,	C ₂₀ H ₁₂	252	5	496	Particule și fază gazoasă
Indeno[123- <i>cd</i>]pirenă	C, E, U,	C ₂₂ H ₁₂	276	5	536	Particule
Dibenz[<i>ah</i>]antracen	C, U	C ₂₂ H ₁₄	278	5	524	Particule
Benzo[<i>ghi</i>]perilenă	C, E, U	C ₂₂ H ₁₂	276	6	550	Particule

^aHAP-uri specifice care sunt incluse în listele de poluanți prioritari: C - considerat carcinogenic (Stout & Emsbo-Mattingly, 2008), E – Poluant prioritar european, așa cum este definit de Comisia Europeană (2001), U – U.S. EPA 16;

^bSursa: PubChem, 2025a; FM- formula moleculară; MM- masa moleculară; NIA- numărul de inele aromatice; pf – punctul de fierbere.

1.3.1. Sursele HAPurilor

Apariția lor în mediu poate fi cauzată de procese naturale și antropice, compușii similari fiind introduși în mediu prin ambele metode, ceea ce duce la necesitatea utilizării unor instrumente de diagnostic adecvate pentru a stabili și diferenția sursele (Boehm, 2005).

Cel mai frecvent, sursele de HAP sunt clasificate în surse naturale, provenite din arderea materialelor organice (Wang et al., 2023; Guerrerro et al., 2019), sau din erupții vulcanice (Kozak et al., 2017; Tomasek et al., 2021), dar marea majoritate provin în principal din surse antropice, cum ar fi activitățile industriale (Cao et al., 2022; De Almeida et al., 2018) și emisiile specifice vehiculelor (Bakeas et al., 2011; McCaffery et al., 2020). Mai există și alte exemple de HAPuri produse pentru uz comercial, cum ar fi naftalina, fluorenul, antracenu, fenantrenul, fluorantenu și pirenul (Franck & Stadelhofer 1987).

Cea mai cunoscută clasificare a HAP-urilor este în funcție de temperatura de formare a acestora, care poate fi de origine petrogenică sau pirogenică, fie formate natural, fie antropogenic. Boehm, 2005 clasifică formarea HAP-urilor în funcție de temperatura la care se formează:

- HAPurile create relativ rapid, în ordin de câteva zile sau chiar câțiva ani, la o temperatură scăzută ($<70^{\circ}\text{C}$) prin transformarea materiei organice după depunerea în sedimente;
- HAPurilor care se formează lent, la o temperatură moderată ($100\text{--}300^{\circ}\text{C}$), prin formarea combustibililor fosili și a cărbunelui, recunoscute ca **HAPuri petrogenice**;
- HAPuri create rapid, la o temperatură ridicată ($>500^{\circ}\text{C}$) prin arderea incompletă (conținut scăzut de oxigen) (prin piroliză) a materialelor organice, efectuată fie natural (arderea pădurilor și a ierburilor), fie antropogen (arderea combustibililor fosili), recunoscute ca **HAPuri pirogene**;
- HAP-uri create în mod natural prin biosinteza compușilor individuali efectuată de plante și animale, metodă recunoscută ca și HAP-uri **biogene sau diagenetice**.

i) HAPuri Petrogenice

Sursele de HAP petrogenice includ rezervoarele de petrol și cărbune formate de-a lungul timpului geologic, și anume atunci când materia organică biologică este convertită în petrol sau cărbune, ambele fiind cunoscute sub numele de combustibili fosili. Mai multe aspecte precum temperatura, presiunea, condițiile de depozitare a lor, biodegradarea și migrația subterană au o mare influență asupra transformării chimice a materiei organice în combustibili fosili. Toate aceste aspecte influențează complexitatea moleculară, compoziția și proprietățile fizice ale țiteiului, cărbunelui și structurile HAP din combustibilii fosili (Boehm, 2005).

Multe dintre HAP-urile individuale pot fi produse în mod natural în timpul proceselor de creare a combustibililor fosili, dar HAP-urile care se găsesc cel mai frecvent în combustibilii fosili au între 2 și 6 inele aromatice. Principalele componente ale petrolului sunt cele 16 HAP-uri parentale bine cunoscute din lista U.S. EPA și un număr mare de HAP-uri alchilate, deoarece HAP-urile alchilate depășesc abundența compușilor parentali, acest aspect fiind de fapt principala caracteristică a HAP-urilor petrogene (Boehm, 2005).

ii) HAPuri Pirogenice

În timpul proceselor la temperatură înaltă provenite din activități naturale și antropice, există compuși organici care scapă cumva de arderea completă, compuși cunoscuți sub numele de HAP pirogenice. HAPurile pirogenice sunt produse în mare parte în timpul arderii lemnului, combustibililor fosili și a motoarelor cu ardere internă. Alte activități includ prelucrarea cărbunelui la temperatură înaltă, reziduurile fiind bogate în HAP pirogenice și fiind cunoscute sub numele de gudroane de cărbune (Boehm, 2005).

Multe HAP-uri sunt generate prin procese de ardere la temperatură joasă, fiind eliberate sub formă de gaze de eșapament și reziduuri solide, predominante în mediul acvatic. Acestea ajung în mediul acvatic în principal prin depunere atmosferică sau prin spălarea de către ploaie (Stogiannidis & Laane, 2015).

Temperaturile ridicate implicate tind să distrugă HAPurile alchilate, astfel, principala caracteristică a HAPurilor pirogenice este dominanța compușilor părinți. Prin urmare, HAPurile produse la temperaturi ridicate, cum ar fi piroliza rapidă sau procesele de ardere, sunt semnificativ mai diferite decât HAPurile produse prin procese petrogene, fiind abundente în compuși cu mai mult de 3 inele aromatice, având în principal compuși cu 4 până la 6 inele aromatice (Boehm, 2005).

Numărul de HAP produse din activități pirolitice poate varia, depinzând foarte mult de condițiile de ardere, temperatură, oxigen și tipul de combustibil (Westerholm et al., 1988). Compoziția HAPurilor produse din arderea combustibililor fosili sau a biomasei depinde în mare măsură de condițiile de ardere, conținutul de oxigen fiind factorul determinant al numărului final de HAP produse. Cu toate acestea, pentru determinarea compoziției HAPurilor pirogene din procesele de ardere, se pare că temperatura este cel mai important factor, întrucât arderea la temperaturi mai scăzute generează HAPuri alchilate, în timp ce arderea la temperaturi mai ridicate susține producerea de compuși părinți (Boehm, 2005).

2. Metodologii utilizate în reconstruirea istoricului poluării

2.1. Poluarea istorică

Poluarea istorică descrie adesea interacțiunea dintre anumiți factori importanți în evoluția omenirii, cum ar fi dezvoltarea industrială și tehnologică. Evoluția constantă a acestor factori majori a dus la creșterea activităților de producție, care ulterior au avut un impact puternic asupra mediului și ecosistemelor. Evoluția constantă a științei și a cunoașterii a avut, de asemenea, efecte dăunătoare asupra mediului și, inevitabil, și asupra vieții umane, iar legislația privind impactul și controlul acestor activități industriale și tehnologice asupra mediului s-a dezvoltat în timp. Prin urmare, legislația nu a putut ține pasul cu ritmul rapid al dezvoltării. Într-un mod mai simplist, poluarea istorică ar putea fi explicată ca fiind daunele actuale aduse mediului, ca o consecință a poluării create din produsele activităților industriale extinse pe perioade lungi de timp (Centonze & Manacorda, 2017).

Acest concept de poluare istorică este o abordare relativ recentă și a apărut ca o nevoie de conștientizare a efectelor negative ale dezvoltării industriale în raport cu perspectivele de îmbunătățire și reducere a impactului asupra mediului. (Centonze & Manacorda, 2017).

2.2. Persistența unei substanțe

“Termenul “substanțe chimice persistente” se referă la orice specie chimică organică cu origine sintetică care este stabilă în mediu pentru perioade lungi de timp și provoacă efecte neintenționate asupra mediului și sănătății faunei sălbatice și a oamenilor” (Loganathan & Lam, 2011).

La nivel internațional, persistența unei substanțe chimice în mediu se măsoară prin timpul de înjumătățire (Loganathan & Lam, 2011), persistența fiind definită și ca o substanță chimică cu un timp de înjumătățire în mediu mai mare de două luni în apă sau mai mare de șase luni în sol sau sedimente (Jayaraj et al., 2016).

Timpul de înjumătățire ($t_{1/2}$) este descris ca timpul necesar pentru dezintegrarea unui anumit compus și atingerea jumătății concentrației sale inițiale. Explicat într-un mod mai formal ar fi „*timpul necesar pentru ca rata de descompunere a unei probe de nuclee instabile să scadă cu un factor de 2*” (Arfken et al., 1984).

Un termen important folosit atunci când se discută despre persistența unei substanțe chimice este bioacumularea. Bioacumularea este un fenomen care descrie retenția și asimilarea contaminanților din surse externe de mediu, aceasta reprezentând rezultatul unui echilibru dinamic între procese precum distribuția, excreția și asimilarea unei substanțe într-un anumit

organism. Un pas foarte important pentru ca bioacumularea să aibă loc este rata de asimilare a contaminanților, care trebuie să fie mai mare decât rata de eliminare. Dacă rata de asimilare este echivalentă cu rata de eliminare, se atinge o stare de echilibru. Concentrația de echilibru a unei anumite substanțe prezente în țesutul organismului este determinată folosind factorul de bioacumulare (BAF). Această metodă este rezultatul raportului dintre concentrația tisulară a unui anumit compus și concentrația sa în materia de mediu care este în echilibru cu organismul respectiv (Lourenço et al., 2023; Neff, 2002).

De asemenea, biodisponibilitatea este un alt factor important în determinarea persistenței unei substanțe chimice, fenomen care ar putea fi definit ca „*măsura în care o substanță chimică poate fi absorbită sau adsorbită de un organism viu prin procese active (biologice) sau pasive (fizice sau chimice)*” (Neff, 2002). O anumită substanță chimică este considerată biodisponibilă atunci când are o anumită formă în care poate reacționa sau se poate lega de un strat de suprafață al unui organism viu. În plus, acea substanță chimică nu numai că trebuie să reacționeze cu țesuturile organismului viu, dar trebuie să producă și anumite răspunsuri biologice (Neff, 2002).

Având în vedere persistența unor compuși organici și tendința lor de bioacumulare în factorii de mediu, aceste date pot fi utilizate pentru estimarea istoricului poluării mediului, în absența datelor de măsurare, prin utilizarea straturilor de sedimente lacustre a căror vârstă poate fi estimată prin metode de datare, respectiv măsurarea concentrațiilor de POP-uri în aceste straturi de sedimente prin tehnici instrumentale moderne. Această metodologie care combină datarea radioactivă a sedimentelor și analiza reziduurilor de POP-uri din sedimentele datate a fost utilizată în diverse studii la nivel mondial (Arinaitwe et al., 2016; Bigus et al., 2014; Cai et al., 2016; Chalmers et al., 2007; Combi et al., 2020), rezultatele obținute oferind informații valoroase privind impactul antropic asupra mediului. Mai mult, datele obținute din aceste măsurători pot fi utilizate pentru o serie de abordări statistice care vizează estimarea sursei POP-urilor în factorii de mediu. Aspectele legate de metodologia utilizată în prezenta teză, estimarea istoricului poluării unor lacuri și identificarea surselor de poluare sunt prezentate în continuare.

2.3. Metode de datare a sedimentelor

Analizele carotelor de sedimente au fost utilizate timp de mulți ani în determinarea ratelor de sedimentare și atribuirea datelor calendaristice pentru diferite adâncimi ale sedimentelor. Măsurătorile radioactive pot oferi informații pentru perioade de timp de la câteva luni până la sute de ani. Folosind acest tip de rezultate cronologice, pot fi studiate diferite

caracteristici ale corpurilor de apă, cum ar fi depunerea sedimentelor, operațiunile de dragare și sunt utile în special pentru studiul substanțelor toxice îngropate. Anumite corpuri de apă, cum ar fi căile navigabile lungi, sunt adesea încărcate cu contaminanți istorici din diverse industrii de-a lungul timpului, aceste substanțe toxice fiind îngropate progresiv în sedimente, devenind ulterior o înregistrare a unei forme de contaminare. Acest tip de informații cronologice sunt utile și în observarea migrării sau degradării substanțelor îngropate (Jeter, 2000).

Metoda ^{210}Pb (plumb-210) este considerată o metodă viabilă pentru determinarea vârstelor sedimentelor, oferind cel mai bun răspuns în zonele cu depunere liniștită, cum ar fi lacurile, golfurile și zonele mlăștinoase (Jeter, 2000). Această metodă este utilizată pentru determinarea unor nuclee de sedimente relativ tinere și neperturbate, de obicei pentru perioade cuprinse între 100-150 de ani (Appleby and Oldfield, 1983). Aspectele legate de această metodă sunt prezentate mai jos.

2.3.1. Ciclul ^{210}Pb (plumb-210) în natură

Plumbul este prezent în două valențe, una este +2, iar cealaltă este +4. Plumbul anorganic se găsește de obicei în stări divalente. Are 35 de izotopi, dintre care 4 sunt principalii izotopi prezenți în mediu, și anume ^{208}Pb (52%), ^{206}Pb (24%), ^{207}Pb (23%) și ^{204}Pb (1%), toți având concentrații diferite în formațiunile rocioase (Encinar & Moldovan, 2005).

Dintre aceștia, ^{204}Pb este singurul izotop primordial, având abundență naturală, în timp ce ceilalți trei sunt compuși de dezintegrare din ^{238}U , ^{235}U și ^{232}Th (Baskaran et al., 2014). Dintre toți cei 35 de izotopi ai plumbului, doar trei au timpi de înjumătățire lungi, restul având timpi de înjumătățire de ore, chiar și secunde. Cei trei izotopi menționați sunt ^{205}Pb ($T_{1/2} = 17.3$ milioane de ani), ^{202}Pb ($T_{1/2} = 52.500$ ani) și ^{210}Pb ($T_{1/2} = 22.2$ ani) (Encinar and Moldovan, 2005).

^{210}Pb este un izotop al plumbului, având radioactivitate naturală și poate fi găsit sub formă de urme în majoritatea solurilor, deoarece face parte din seria de dezintegrare naturală a ^{238}U (uraniu-238) (**Figura 4**). Are o a doua sursă de apariție în mediu, fiind produs din căderile radioactive din atmosferă prin dezintegrarea radioactivă a gazului rar ^{222}Rn (radon-222), care cade în mod constant pe suprafața Pământului în cantități mici. ^{222}Rn are un timp de înjumătățire scurt de 3.8 zile, dezintegrându-se în izotopii părinți ai ^{210}Pb cu viață scurtă (Jeter, 2000).

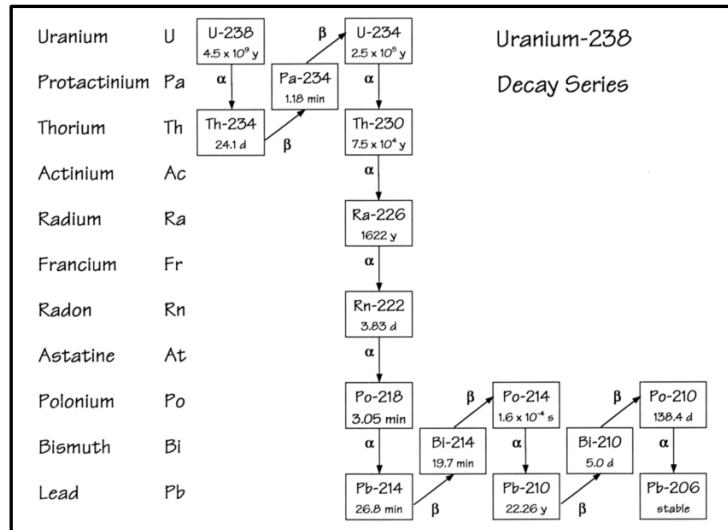


Figura 4. Schema de dezintegrare a ^{238}U . Timpul de dezintegrare atribuit, exprimat în ani (y), zile (d), minute (m), și secunde (s) (sursa: Andrews & Chang, 2014)

^{210}Pb se dezintegrează prin emisii β - și γ -, o mică parte din dezintegrare având loc la nivelul solului, iar majoritatea dezintegrărilor (80.2%) sunt rezultatul nucleului excitat, stabilizat de raze gamma de energie scăzută și conversia internă a electronilor, ceea ce va duce la formarea izotopului ^{210}Bi (bismut-210). ^{210}Bi are un timp de înjumătățire scăzut ($T_{1/2} = 5.01$ zile), iar dezintegrarea sa va duce la formarea izotopului ^{210}Po (poloniu-210), ducând ulterior la formarea izotopului stabil ^{206}Pb (Figura 5) (Mabit et al., 2014).

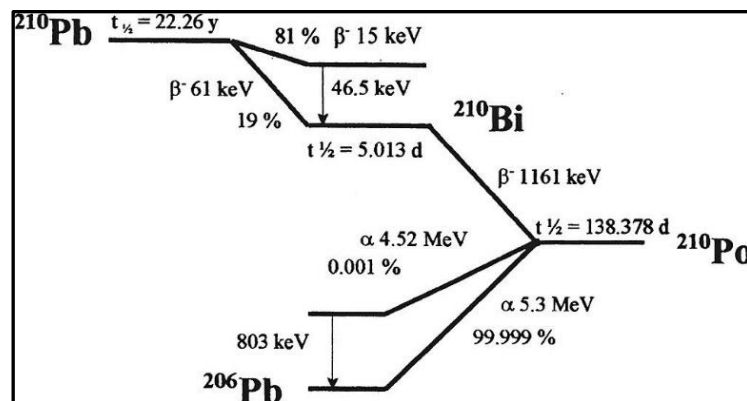


Figura 5. Schema de dezintegrare a ^{210}Pb (source: Nachab & Hubert, 2012)

Acest izotop ajunge într-un lac atât în mod direct prin ploaie, cât și indirect din scurgeri, sau din dezintegrarea ^{222}Rn , fiind depus la interfața mării atât prin procese de sedimentare, cât și prin schimb. ^{210}Pb , care se formează în interiorul sedimentului prin dezintegrarea ^{226}Ra (radiu-226), este adesea denumit ^{210}Pb suportat și se presupune că este în echilibru cu izotopul ^{226}Ra (Appleby, 2001).

În literatura de specialitate, excesul de ^{210}Pb suportat este denumit ^{210}Pb nesuportat, iar sursa sa este în principal depunerile atmosferice. Acest izotop stă la baza acestei metode de datare, în principal datorită rezistenței sale în mediu și a aportului său, care este constant și nu migrează din sediment, prin urmare, ^{210}Pb nesuportat va scădea lent odată cu adâncimea, datorită legii dezintegrării radioactive (**Figura 6**). Din cauza efectelor antropice și naturale, activitatea totală a ^{210}Pb nesuportat suferă o descreștere exponențială odată cu adâncimea, ceea ce presupune o rată de sedimentare uniformă pe o perioadă de 150 de ani (Simsek & Cagatay, 2014).

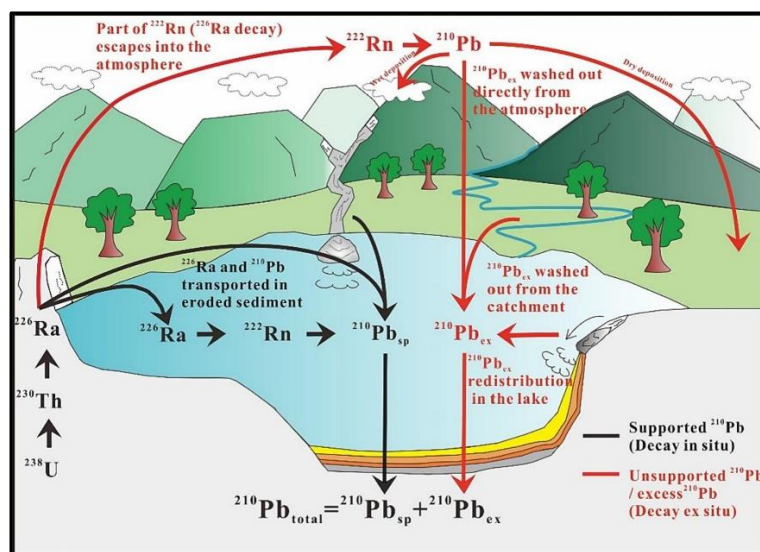


Figura 6. Căile de migrare a ^{210}Pb în mediu și sedimentele lacustre (sursa: Zhang & Xu, 2023)

2.3.2. Studii cronologice utilizând metoda de datare a ^{210}Pb

Radionuclidul ^{210}Pb este cel mai utilizat pentru datarea diverselor materiale solide cu perioade de la un an până la 200, fiind utilizat într-o gamă largă de domenii precum limnologie, biologie, geologie, geochemie, speologie etc. (Baskaran et al., 2014). Această metodă se bazează pe activitatea acestui radionuclid în sedimente, care, fiind depuse acum 22.3 ani (timpul de înjumătățire al ^{210}Pb), ar rezulta într-o prezență de doar jumătate din cantitatea depusă inițial (Appleby & Oldfield, 1978).

În sedimentele lacustre, activitatea ^{210}Pb are două surse, o sursă este obținută din coloana de sedimente prin dezintegrarea ^{222}Rn , care se numește ^{210}Pb suportat, iar a doua sursă este excesul de ^{210}Pb din căderile atmosferice, numit și exces de ^{210}Pb . Pentru o determinare corectă a vârstei și adâncimii sedimentelor, trebuie măsurată atât concentrația de ^{210}Pb în exces, cât și cea nesuportată. Excesul poate fi obținut prin concentrația de ^{226}Ra , deoarece acesta s-ar

afla în echilibru radioactiv, și se determină prin scăderea acestuia din concentrația totală de ^{210}Pb . Dacă rata de acumulare a sedimentelor și procesul de eroziune sunt constante, atunci se presupune că fiecare strat de sedimente ar trebui să aibă aceleași niveluri de exces de ^{210}Pb , concentrația acestuia scăzând exponențial, rezultând o scară cu profil liniar (Appleby & Oldfield, 1983).

Ecuția utilizată pentru calcularea excesului de ^{210}Pb este următoarea:

$$^{210}\text{Pb}_{\text{ex}} = ^{210}\text{Pb}_{\text{total}} - ^{210}\text{Pb}_{\text{sup}} \quad (1)$$

Din care (Appleby, 2001):

- $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ reprezintă excesul de ^{210}Pb ;
- $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ este concentrația totală de ^{210}Pb ;
- $^{210}\text{Pb}_{\text{sup}}$ este concentrația de ^{210}Pb suportat (își are originea din dezintegrarea compusului initial ^{226}Ra)

Metoda de analiză cel mai des utilizată este spectrometria gamma, deoarece această metodă permite măsurarea simultană a radionuclizilor din lanțurile naturale de dezintegrare, cum ar fi ^{210}Pb , ^{226}Ra , ^{214}Pb , ^{235}U și ^{238}U (Quintana et al., 2018). Cronologiile rezultate trebuie apoi validate folosind radionuclizi artificiali, cel mai adesea fiind ^{137}Cs (cesiu-137) și ^{241}Am (americium-241). Detectarea ^{210}Pb este adesea combinată cu detectarea ^{137}Cs , pentru a fi siguri și a obține informații cronologice maxime. Rezultatele detectării ^{210}Pb sunt cel mai adesea raportate la rezultatele detectării ^{137}Cs din sedimente, cu condiția ca profilele de cesiu să fie intacte (Jeter, 2000). Pe de altă parte, ^{241}Am este considerat mai puțin mobil în sedimentele lacustre decât cesiul, fiind cel mai adesea utilizat pentru îmbogățirea datărilor cu ^{137}Cs , în cazul în care profilul cesiului este perturbat (Arnaud et al., 2006; Appleby et al., 1991). Între 1954-1963, acești doi radionuclizi artificiali au fost aplicați intens pe suprafețele din întreaga lume ca urmare a testelor cu arme termonucleare de înaltă performanță, prin urmare, sunt utilizați ca markeri în datările sedimentare (Appleby, 2001). Prin măsurarea distribuției la suprafață a ^{210}Pb și ^{137}Cs , se pot estima atât ratele de eroziune, cât și redistribuirea solului (Begy et al., 2021).

2.3.3. Modelul CRS

Modelul de adâncime și vârstă al coloanei de sedimente a fost construit prin aplicarea modelului matematic al ratei constante de aprovizionare (CRS) pentru depunerea de ^{210}Pb . Pentru calcularea rezultatelor datării cu ^{210}Pb , există de obicei două modele matematice considerate practice, care sunt utilizate în mod constant. Primul este rata constantă de aprovizionare (CRS) și concentrația inițială constantă (CIC) (Appleby & Oldfield, 1983).

Modelul CRS este cel mai utilizat (Appleby, 2001) și sugerează că există o concentrație anuală constantă de ^{210}Pb nesuportat ajuns din atmosferă care este depozitat în sedimentele lacului. Principala sursă de ^{210}Pb în lacuri provine din căderile atmosferice directe, iar ^{210}Pb care ajunge în sedimente este influențat de procesele post-depoziționale și suferă modificări conform legii dezintegrării radioactive. Peste 99% din ^{210}Pb care se depune la suprafață este prins în straturile de sol (Appleby & Oldfield, 1983).

Datorită schimbărilor care au avut loc în ultimii 150 de ani, au existat schimbări masive în procesele de eroziune și depunerea sedimentelor în mediile lacustre. Odată cu aceste schimbări, depunerea atmosferică de plumb poate varia și ea în funcție de adâncime, iar profilul logaritm de adâncime al ^{210}Pb devine neliniar cu adâncimea (Begy, 2009).

Pentru a calcula vârsta unei anumite adâncimi i , se fac comparații între cantitatea cumulativă de ^{210}Pb nesuportată de sub adâncimea i cu cantitatea totală de ^{210}Pb nesuportată din întregul profil de sedimente, toate acestea prin integrarea concentrației de ^{210}Pb suportată, a densității volumetrice și a grosimii fiecărui strat individual de sediment. Aceasta este modalitatea de a obține sedimentarea în masă a fiecărui strat de sediment și limitele de vârstă ale fiecărui strat (Mabit et al., 2014). Rata de sedimentare și concentrația inițială a excesului de ^{210}Pb ($^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$) pot varia în timp (Appleby, 2001).

Depozitul de sediment inferior stratului i poate fi determinat folosind următoarea ecuație:

$$A_i = A_0 e^{-\lambda t} \quad (2)$$

Vârsta stratului i se calculează folosind următoarea ecuație:

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \frac{A_0}{A_i} \quad (3)$$

Pasul final este calcularea ratei de acumulare a masei pentru stratul i folosind următoarea ecuație:

$$r_i = \frac{\lambda A_0 e^{-\lambda t}}{C_i} = \frac{\lambda A_i}{C_i} \quad (4)$$

Din care (Appleby, 2001):

A_i – totalul de ^{210}Pb din stratul i ;

$A_0 e$ – totalul de ^{210}Pb în exces din stratul i ;

λ – constanta de dezintegrare radioactivă a ^{210}Pb (0.03114 ani^{-1});

t – vârstă;

C_i – concentrația activității ^{210}Pb nesuportat din stratul i ;

r_i – rata de acumulare.

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

- Albanese G., Guarino A., 2022, Assessing contamination sources and environmental hazards for potentially toxic elements and organic compounds in the soils of a heavily anthropized area: the case study of the Acerra plain (Southern Italy). *AIMS Geosciences* 8(4), 552–578.
- AMAP 2000, PCB in the Russian Federation: Inventory and Proposals for Priority Remedial Actions. Executive Summary of the report of Phase 1: Evaluation of the Current Status of the Problem with Respect to Environmental Impact and Development of Proposals for Priority Remedial Actions of the Multilateral Cooperative Project on Phase-out of PCB Use, and Management of PCB-contaminated Wastes in the Russian Federation. AMAP Report 2000:3, 27 pp.
- Andrews, A.H., Chang, C.-W, 2014, Lead-radium dating of Blue Roughy (*Gephyroberyx japonicus*) AKA – Big Roughy or Blueberry Roughy. NOAA Fisheries – Pacific Islands Fisheries Sciences Center Fisheries Research and Monitoring Division, Hawaii, USA, 31 p.
- Appleby, P.G., 2001, Chronostratigraphic techniques in recent sediments. In: Last, W.M., Smol, J.P. (Eds.), *Tracking Environmental Changes Using Lake Sediments. Basin Analysis Coring and Chronological Techniques*, vol. 1. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, pp. 171–203.
- Appleby P.G., Richardson N., Nolan P.J., 1991, ^{241}Am dating of lake sediments. *Hydrobiologia* 214, 35–42.
- Appleby P.G., Oldfield F., 1983, The assessment of ^{210}Pb data from sites with varying sediment accumulation rates. *Hydrobiologia* 103, 29–35.
- Appleby, P.G., Oldfield F., 1978, The calculation of Lead-210 dates assuming a Constant Rate of Supply of unsupported ^{210}Pb to the sediment. In: Braunschweig (Eds.), *An Interdisciplinary Journal of Pedology-Hydrology-Geomorphology*, vol 5. Catena Verlag, pp. 1–8.
- Arfken G.B., Griffing D.F., Kelly D.C., Priest J., 1984, Nuclear structure and nuclear technology. University Physics, 1st Edition, Academic Press, 918 p.
- Arinaitwe K., Rose N. L., Mui, D. C. G., Kiremire B. T., Balirwa J. S., Teixeira C., 2016, Historical deposition of persistent organic pollutants in Lake Victoria and two alpine equatorial lakes from East Africa: Insights into atmospheric deposition from sedimentation profiles. *Chemosphere* 144, 1815–1822.
- Arnaud F., Magand O., Chapron E., Bertrand S., Boës X., Charlet F., Mélières M.-A., 2006, Radionuclide dating (^{210}Pb , ^{137}Cs , ^{241}Am) of recent lake sediments in a highly active geodynamic setting (Lakes Puyehue and Icalma—Chilean Lake District). *Science of the Total Environment* 366, 837–850.
- ATSDR 2022a, Toxicological Profile for DDT, DDE, and DDD. U.S. Department of Health and Human Services, Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
- ATSDR 2014, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Public Health Statement for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs).
- ATSDR, 2005, Toxicological profile for alpha-, beta-, gamma-, and delta-hexachlorocyclohexane. U.S. Department of Health and Human Services, Agency for Toxic Substances and Disease Registry. <<https://wwwn.cdc.gov/TSP/PHS/PHS.aspx?phsid=120&toxid=25>> [accesat la 6 Mai 2023]
- Baek S.O., Field R.A., Goldstone M.E., Kirk P.W., Lester J.N., Perry R., 1991, A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: sources, fate and behavior. *Water, Air, & Soil Pollution* 60, 279–300.
- Ballschmiter K., Zell M., 1980, Analysis of Polychlorinated Biphenyls (PCB) by Glass Capillary Gas Chromatography. *Fresenius Zeitschrift Für Analytische Chemie* 302, 20–31.
- Bakeas E., Karavalakis G., Fontaras G., Stournas S., 2011, An experimental study on the impact of biodiesel origin on the regulated and PAH emissions from a Euro 4 light-duty vehicle. *Fuel* 90, 3200–3208.
- Barone G., Storelli A., Quaglia N.C., Dambrosio A., Garofalo R. Chiumarulo R., Storelli M.M., 2019, Dioxin and PCB residues in meats from Italy: Consumer dietary exposure. *Food and Chemical Toxicology* 133, 110717.

- Baskaran M., Nix J., Kuyper C., Karunakara N., 2014, Problems with the dating of sediment core using excess ^{210}Pb in a freshwater system impacted by large scale watershed changes. *Journal of Environmental Radioactivity*, 138, 355–363.
- Begy R.C., Savin C. F., Kelemen S., Veres D., Muntean O.-L., Malos C. V., Kovacs T., 2021, Investigation of the effect of anthropogenic land use on the Pănăzii Lake (Romania) catchment area using Cs-137 and Pb-210 radionuclides. *PLOS ONE* 16(6), e0251603.
- Begy, R.C., 2009, Studii de mediu prin utilizarea radionuclidului Pb-210. Doctoral Thesis, Cluj-Napoca, 144 p.
- Berntssen M.H.G., Maage A., Lundebye A.-K., 2017, Chemical Contamination of Finfish with Organic Pollutants and Metals. In: Schrenk, D., Cartus, A. (Eds.), *Chemical Contaminants and Residues in Food*, 2nd Edition. Woodhead Publishing, pp. 517–551.
- Bigus P., Tobiszewski M., Namieśnik J., 2014, Historical records of organic pollutants in sediment cores. *Marine Pollution Bulletin* 78, 26–42.
- Boehm, P.D., 2005, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs), In: Morrison R.D., Murphy B.L. (Eds.), *Environmental Forensic, Contaminant Specific Guide*. Academic Press, Elsevier, pp. 313–337.
- Bozlaker A., Odabasi M., Muezzinoglu A., 2008, Dry deposition and soil–air gas exchange of polychlorinated biphenyls (PCBs) in an industrial area. *Environmental Pollution* 156, 784–793.
- Blus, L.J., 2002. Organochlorine pesticides. In: Hoffman, D.J., Rattner, B.A., Burton, G.A., Cairns, J. (Eds.), *Handbook of Ecotoxicology*, second ed. Lewis Publishers, Boca Raton, FL, pp. 313–339.
- Cai Y., Wang X., Wu Y., Li Y., Ya M., 2016, Over 100-year sedimentary record of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and organochlorine compounds (OCs) in the continental shelf of the East China Sea. *Environmental Pollution* 219, 774–784.
- Cao H., Wulijia B., Wang L., Li Y., Liao X., 2022, New perspective on human health risk from polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) on surfaces of structures and buildings for industrial legacy before and after remediation. *Journal of Cleaner Production* 379, 134828.
- Centonze, F., Manacorda, S., 2017, Preventing and Sanctioning Historical Pollution Beyond Criminal Law: An introduction. In: Centonze, F., Manacorda, S. (Eds.), *Historical Pollution, Comparative Legal Responses to Environmental Crimes*. Springer Cham, pp. 1–19.
- Chalmers A.T., Van Metre P.C., Callender E., 2007, The chemical response of particle-associated contaminants in aquatic sediments to urbanization in New England, U.S.A. *Journal of Contaminant Hydrology* 91, 4–25.
- Ciucure C.T., Geana E.-I., Arseni M., Ionete R.E., 2023, Status of different anthropogenic organic pollutants accumulated in sediments from Olt River Basin, Romania: From distribution and sources to risk assessment. *Science of the Total Environment* 886, 163967.
- Combi T., Pintado-Herrera M.G., Lara-Martín P.A., Lopes-Rocha M., Miserocchi S., Langone L., Guerra R., 2020, Historical sedimentary deposition and flux of PAHs, PCBs and DDTs in sediment cores from the western Adriatic Sea. *Chemosphere* 241, 125029.
- Covaci A., Gheorghe A., Hulea O., Schepens P., 2006, Levels and distribution of organochlorine pesticides, polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in sediments and biota from the Danube Delta, Romania. *Environmental Pollution* 140, 136–149.
- Darbre P.D., 2006, Environmental oestrogens, cosmetics and breast cancer. *Best Practice & Research Clinical Endocrinology & Metabolism* 20, 121–143.
- Darko G., Acquah S.O., 2007, Levels of organochlorine pesticides residues in meat. *International Journal of Environmental Science and Technology* 4(4), 521–524.
- De Almeida M., do Nascimento D.V., de Oliveira Mafalda Jr P., Patire V.F., Rizzatti de Albergaria-Barbosa A.C., 2018, Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments of a Tropical Bay influenced by anthropogenic activities (Todos os Santos Bay, BA, Brazil). *Marine Pollution Bulletin* 137, 399–407.

- De Rosa E., Montuori P., Triassi M., Masucci A., Nardone A., 2022, Occurrence and Distribution of Persistent Organic Pollutants (POPs) from Sele River, Southern Italy: Analysis of Polychlorinated Biphenyls and Organochlorine Pesticides in a Water–Sediment System. *Toxics* 10, 662.
- Dreyer A., Minkos A., 2023, Polychlorinated biphenyls (PCB) and polychlorinated dibenzo-para-dioxins and dibenzofurans (PCDD/F) in ambient air and deposition in the German background. *Environmental Pollution* 316, 120511.
- Dyke P.H., Foan C., Fiedler H., 2003, PCB and PAH releases from power stations and waste incineration processes in the UK. *Chemosphere* 50, 469–480.
- EFSA, 2006a, European Food Safety Authority, Opinion of the Scientific Panel on contaminants in the food chain on a request from the commission related to DDT as an undesirable substance in animal feed. *EFSA Journal* 433, 1–69.
- Encinar J.R., Moldovan M., 2005, Lead. In: Worsfold P., Poole C., Townshend A., (Eds.), *Encyclopedia of Analytical Science*, 2nd Edition. Elsevier, pp. 56–63.
- Ene A., Bogdevich O., Sion A., 2012, Levels and distribution of organochlorine pesticides (OCPs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in topsoils from SE Romania. *Science of the Total Environment* 439, 76–86.
- Erickson M.D., 2001, Introduction to PCB Properties, Uses, Occurrence and Regulatory History. In: Robertson L.W., Hansen L.G. (Eds.), *PCBs, Recent Advances in Environmental Toxicology and Health Effects*. The University Press of Kentucky, pp. 1–59.
- European Commission, 2001, Official Journal of the European Communities, DECISION No 2455/2001/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 20 November 2001 establishing the list of priority substances in the field of water policy and amending Directive 2000/60/EC. <<https://ec.europa.eu/environment/ecolabel/documents/prioritysubstances.pdf>> [accesat la 6 Mai 2025]
- Fingas, M., 2015, Oil and Petroleum Evaporation. In: Fingas, M. (Ed), *Handbook of Oil Spills and Technology*, First Edition. John Wiley & Sons, Inc, Alberta, Canada, pp. 205–223.
- Franck H.G., Stadelhofer J.W., 1987, *Industrial Aromatic Chemistry. Raw Products, Processes, Products*. Springer, Berlin, pp. 308–380.
- Güzel B., Canli O., Çelebi A., 2022, Characterization, source and risk assessments of sediment contaminants (PCDD/Fs, DL-PCBs, PAHs, PCBs, OCPs, metals) in the urban water supply area. *Applied Geochemistry* 143, 105394.
- Guerrero F., Yanez K., Vidal V., Cereceda-Balic F., 2019, Effects of wood moisture on emission factors for PM_{2.5}, particle numbers and particulate-phase PAHs from Eucalyptus globulus combustion using a controlled combustion chamber for emissions, *Science of the Total Environment* 648, 737–744.
- Grassi P., Fattore E., Generoso C., Fanelli R., Arvati M., Zuccato E., Polychlorobiphenyls (PCBs), polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs) and dibenzofurans (PCDFs) in fruit and vegetables from an industrial area in northern Italy. *Chemosphere* 79, 292–298.
- Grossman E., 2013, Nonlegacy PCBs: Pigment Manufacturing By-Products Get a Second Look. *Environmental Health Perspectives*, 121(3), A87–A93.
- Harrad S.J., Sewart A.P., Alcock R., Boumphrey R., Burnett V., Duarte-Davidson R., Halsall C., Sanders G., Waterhouse K., Wild S.R., Jones K.C., 1994, Polychlorinated biphenyls (PCBs) in the british environment: sinks, sources and temporal trends, *Environmental Pollution* 85, 131–146.
- Hong S.H., Yim U.H., Shim W.J., Oh J.R., 2005, Congener-Specific Survey for Polychlorinated Biphenyls in Sediments of Industrialized Bays in Korea: Regional Characteristics and Pollution Sources. *Environmental Science & Technology* 39, 7380–7388.
- Hu L., Luo D., Wang L., Yu M., Zhao S., Wang Y., Mei S., Zhang G., 2021, Levels and profiles of persistent organic pollutants in breast milk in China and their potential health risks to breastfed infants: A review. *Science of the Total Environment* 753, 142028.

- Huang Y.J., Lin B.S., Lee C.L., Brimblecombe P., 2020, Enrichment behavior of contemporary PAHs and legacy PCBs at the sea-surface microlayer in harbor water. *Chemosphere* 245, 125647.
- IARC 113, IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans; DDT, Lindane, and 2,4-D, Volume 113. International Agency for Research on Cancer: Lyon, France, 2018.
- IARC 107, IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans; Polychlorinated biphenyls and Polybrominated biphenyls, Volume 107. International Agency for Research on Cancer: Lyon, France, 2016.
- IARC 20, IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks of Chemicals to Humans, Some Halogenated Hydrocarbons, Volume 20. International Agency for Research on Cancer: Lyon, France, 1979.
- Jayaraj R., Megha P., Sreedev P., 2016, Organochlorine pesticides, their toxic effects on living organisms and their fate in the environment. *Interdisciplinary Toxicology* 9(3–4), 90–100.
- Jeter H.W., 2000, Determining the ages of recent sediments using measurements of trace radioactivity. *Terra et Aqua* 78, 21–28.
- Jiang K., Li L., Chen Y., Jin J., 1997, Determination of PCDDyFs and dioxin-like PCBs in Chinese commercial PCBs and emissions from a testing PCB incinerator. *Chemosphere* 34, 941–950.
- Kalmaz E.V., Kalmaz G.D., 1979, Transport, distribution and toxic effects of Polychlorinated Biphenyls in ecosystems: Review. *Ecological Modelling* 6, 223–251.
- Kozak K., Ruman M., Kosek K., Karasinski G., Stachnik L., 2017, Impact of Volcanic Eruptions on the Occurrence of PAHs Compounds in the Aquatic Ecosystem of the Southern Part of West Spitsbergen (Hornsund Fjord, Svalbard). *Water* 9(1), 42–63.
- Kuranchie-Mensah H., Atiemo S.M., Palm L.M., Blankson-Arthur S., Tutu A.O., Fosu P., 2012, Determination of organochlorine pesticide residue in sediment and water from the Densu river basin, Ghana. *Chemosphere* 86(3), 286–292.
- Logan, D.T., 2007, Perspective on Ecotoxicology of PAHs to Fish. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 13(2), 302–316.
- Loganathan B.G., Lam P.K.S., 2011, *Global Contamination Trends of Persistent Organic Chemicals*. CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL, 638 p.
- Lourenço R.A., Lube G.V., Jarcovis R. de L.M., da Silva J., de Souza A.D., 2023, Navigating the PAH maze: Bioaccumulation, risks, and review of the quality guidelines in marine ecosystems with a spotlight on the Brazilian coastline. *Marine Pollution Bulletin* 197, 115764.
- Mabit L., Benmansour M., Abril J.M., Walling D.E., Meusburger K., Iurian A.R., Bernard C., Tarján S., Owens P.N., Blake W.H., Alewell C., 2014, Fallout ²¹⁰Pb as a soil and sediment tracer in catchment sediment budget investigations: A review. *Earth-Science Reviews* 138, 335–351.
- Mao S., Liu S., Zhou Y., An Q., Zhou X., Mao Z., Wu Y., Liu W., 2021, The occurrence and sources of polychlorinated biphenyls (PCBs) in agricultural soils across China with an emphasis on unintentionally produced PCBs. *Environmental Pollution* 271, 116171.
- Markowitz G., 2018, From Industrial Toxins to Worldwide Pollutants: A Brief History of Polychlorinated Biphenyls. *Public Health Reports*, 133(6), 721–725.
- Mastin J., Harner T., Schuster J.K., South L., 2022, A review of PCB-11 and other unintentionally produced PCB congeners in outdoor air. *Atmospheric Pollution Research* 13, 101364.
- McCaffery C., Durbin T.D., Johnson K.C., Karavalakis G., 2020, The effect of ethanol and iso-butanol blends on polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) emissions from PFI and GDI vehicles. *Atmospheric Pollution Research* 11, 2056–2067.

- Megson, D., 2019, Polychlorinated biphenyls, In: Worsford, P., Townshend, A., Poole, C., Miró M. (Eds.), *Encyclopedia of Analytical Science*, 3rd Edition, Elsevier, pp. 318–327.
- Megson D., Benoit N.B., Sandau C.D., Chaudhuri S.R., Long T., Coulthard E., Johnson G.W., 2019, Evaluation of the effectiveness of different indicator PCBs to estimating total PCB concentrations in environmental investigations. *Chemosphere* 237, 124429.
- Mikolajczyk S., Warenik-Bany M., Maszewski S., Pajurek M., 2016, Dioxins and PCBs – Environment impact on freshwater fish contamination and risk to consumers. *Environmental Pollution* 263, 114611.
- Montano L., Pironti C., Pinto G., Ricciardi M., Buono A., Brogna C., Venier M., Piscopo M., Amoresano A., Motta O., 2022, Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in the Environment: Occupational and Exposure Events, Effects on Human Health and Fertility. *Toxics* 10, 365.
- Mortimer, D.N., 2013, Persistent organic pollutants in foods: science, policy and regulation. In: Rose, M., Fernandes, A. (Eds.), *Persistent Organic Pollutants and Toxic Metals in Foods*, 1st Edition. Woodhead Publishing, pp. 3–19.
- Nachab A., Hubert Ph., 2012, ²¹⁰Pb activity by detection of bremsstrahlung in ²¹⁰Bi β -decay. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 274, 188–190.
- Neff J.M., 2002, Produced Water, Bioaccumulation in Marine Organisms – Effect of contaminants from oil well produced water. Elsevier Academic Press, Amsterdam, 452 p.
- NTS, 2025, National Toxicology Program, U.S. Department of Health and Human Services, Lindane, Hexachlorocyclohexane (Technical Grade), and Other Hexachlorocyclohexane Isomers. 15th Report on Carcinogens. <<https://ntp.niehs.nih.gov/sites/default/files/ntp/roc/content/profiles/lindane.pdf>> [accesat la 4 Mai 2025].
- Pandelova M., Lenoir D., Schramm K.W., 2006, Correlation between PCDD/F PCB and PCBz in coal/waste combustion. Influence of various inhibitors. *Chemosphere* 62, 1196–1205.
- Pănescu V.A., Bocoș-Bîntînțan V., Herghelegiu M.C., Coman R.T., Berg V., Lyche J.L., Beldean-Galea S.M., 2024a, Pollution Assessment with Persistent Organic Pollutants in Upper Soil of a Series of Rural Roma Communities in Transylvania, Romania, Its Sources Apportionment, and the Associated Risk on Human Health. *Sustainability* 16(1), 232.
- PubChem, National Library of Medicine, 2025a. <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>> [accesat la 4 Mai 2025]
- Purdue M.P., Hoppin J.A., Blair A., Dosemeci M., Alavanja M.C.R., 2007, Occupational exposure to organochlorine insecticides and cancer incidence in the Agricultural Health Study. *International Journal of Cancer* 120(7), 642–649.
- Qin Y., Liu Y., Wang J., Lu Y., Xu Z., 2022, Emission of PAHs, PCBs, PBDEs and heavy metals in air, water and soil around a waste plastic recycling factory in an industrial park, Eastern China. *Chemosphere* 294, 133734.
- Quintana B., Pedrosa M.C., Vázquez-Canelas L., Santamaría R., Sanjuán M.A., Puertas F., 2018, A method for the complete analysis of NORM building materials by γ -ray spectrometry using HPGe detectors. *Applied Radiation and Isotopes* 134, 470–476.
- Ravindra K., Sokhi R., Van Grieken R., 2008b, Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: source attribution, emission factors and regulation. *Atmospheric Environment* 42, 2895–2921.
- Reddy A.V.B., Moniruzzaman M., Aminabhavi T.M., 2019, Polychlorinated biphenyls (PCBs) in the environment: Recent updates on sampling, pretreatment, cleanup technologies and their analysis. *Chemical Engineering Journal* 358, 1186–1207.
- Remelli S., Scibona A., Nizzoli D., Mantovani L., Tribaudino M., Celico F., Menta C., 2022, Vermiremediation applied to PCB and PCDD/F contaminated soils and its implications for percolating water. *Environmental Research* 214, 113765.

- Sander L.C., Wise S.A., 1997, Polycyclic aromatic hydrocarbon structure index. NIST Special Publication 922, NSPUE2. United States Department of Commerce Technology Administration, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, pp 1–105.
- Schaefer, C., Peters, P., Miller, R.K., 2015, *Drugs During Pregnancy and Lactation. Treatment Options and Risk Assessment*. 3rd Edition. Elsevier Academic Press London, 918 p.
- Shen H., Starr J., Han J., Zhang L., Lu D., Guan R., Xu X., Wang X., Li J. Li W., Zhang Y., Wu Y., 2016, The bioaccessibility of polychlorinated biphenyls (PCBs) and polychlorinated dibenzo-p-dioxins/furans (PCDD/Fs) in cooked plant and animal origin foods. *Environment International* 94, 33–42.
- Simsek F.B., Cagatay M.N., 2014, Geochronology of lake sediments using ²¹⁰Pb with double energetic window method by LSC: an application to Lake Van. *Applied Radiation and Isotopes* 93, 126–133.
- Singh, P., Singh, S., Sillanpää, M., 2022, *Pesticides in the Natural Environment. Sources, Health Risks, and Remediation*. 1st Edition. Elsevier Academic Press London, 616 p.
- Sparling D.W., 2016, *Organochlorine Pesticides. Ecotoxicology Essentials, Environmental Contaminants and Their Biological Effects on Animals and Plants*. 1st Edition. Academic Press USA, 500 p.
- Stogiannidis E., Laane R., 2015, Source characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons by using their molecular indices: an overview of possibilities. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* 234, 49–133.
- Stout S.A., Emsbo-Mattingly S.D., 2008, Concentration and character of PAHs and other hydrocarbons in coals of varying rank – Implications for environmental studies of soils and sediments containing particulate coal. *Organic Geochemistry* 39, 801–819.
- Sutherland T.D., Horne I., Weir K.M., Russel R.J., Oakeshott J.G., 2004, Toxicity and residues of endosulfan isomers. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* 183, 99–113.
- Tomasek I., Damby D.E., Andronico D., Baxter P.J., Boonen I., Claeys P., Denison M.S., Horwell C.J., Kervyn M., Kueppers U., Romanias M.N., Elskens M., 2021, Assessing the biological reactivity of organic compounds on volcanic ash: implications for human health hazard. *Bulletin of Volcanology* 83, 30.
- UNEP, 2025a, Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs), What are POPs? <<https://chm.pops.int/TheConvention/ThePOPs/tabid/673/Default.aspx>> [accesat la 4 Mai 2025].
- UNEP, 2025b, Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs), The new POPs under the Stockholm Convention. <<https://www.pops.int/TheConvention/ThePOPs/TheNewPOPs/tabid/2511/Default.aspx>> [accesat la 4 Mai 2025].
- UNEP, 2025c, Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs), All POPs listed in the Stockholm Convention. <<https://chm.pops.int/TheConvention/ThePOPs/ListingofPOPs/tabid/2509/Default.aspx>> [accesat la 4 Mai 2025].
- UNEP, 1999, United Nations Environment Programme, Guidelines for the Identification of PCBs and Materials Containing PCBs, 1st Issue, UNEP Chemicals, Inter-Organization Programme for the Sound Management of Chemicals (IOMC), Geneva, 40 p.
- UNEP, 1992, United Nations Environment Programme, Determination of petroleum hydrocarbons in sediments, Reference Methods for Marine Pollution Studies No. 20, Geneva, 82 p.
- U.S. EPA 2025a, United States Environmental Protection Agency <https://sor.epa.gov/sor_internet/registry/substreg/searchandretrieve/substancesearch/search.do?details=displayDetails&selectedSubstanceId=6012> [accesat la 4 Mai 2025]
- U.S. EPA, 2025b, United States Environmental Protection Agency <<https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-09/documents/priority-pollutant-list-epa.pdf>> [accesat la 4 Mai 2025]
- Van Den Berg M., Birnbaum L. S., Denison M., De Vito M., Farland W., Feeley M., Fiedler H., Hakanson H., Hanberg A., Haws L., Rose M., Safe S., Schrenk D., Tohyama C., Tritscher A., Tuomisto J., Tysklind M.,

- Walker N., Peterson R.E., 2006, The 2005 World Health Organization Reevaluation of Human and Mammalian Toxic Equivalency Factors for Dioxins and Dioxin-Like Compounds. *Toxicological Sciences* 93(2), 223–241.
- Wang J., Jiang H., Chen Y., Han Y., Cai J., Peng Y., Feng Y., 2023, Emission characteristics and influencing mechanisms of PAHs and EC from the combustion of three components (cellulose, hemicellulose, lignin) of biomasses. *Science of the Total Environment* 859, 160359.
- Westerholm R., Stenberg U., Alsberg T., 1988, Some aspects of the distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) between particles and gas phase from diluted gasoline exhausts generated with the use of a dilution tunnel, and its validity for measurement in ambient air. *Atmospheric Environment* 22(5), 1005–1010.
- Winkels H.J., Kroonenberg S.B., Lychagin M.Y., Marin G., Rusakov G.V., Kasimov N.S., 1998, Geochronology of priority pollutants in sedimentation zones of the Volga and Danube delta in comparison with the Rhine delta. *Applied Geochemistry* 13(5), 581–591.
- Wolska L., Mechlińska A., Rogowska J., Namieśnik J. (2012). Sources and Fate of PAHs and PCBs in the Marine Environment. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 42(11), 1172–1189.
- Zhang Y., Xu B., 2023, Fidelity of the ²¹⁰Pb dating method, a subaquatic sediment perspective. *Science of the Total Environment* 871, 161972.
- Zuccato E., Calvarese S., Mariani G., Mangiapan S., Grasso P., Guzzi A., Fanelli R., 1999, Level, sources and toxicity of polychlorinated biphenyls in the Italian diet. *Chemosphere* 38, 2753–2765.

Anexa 1

Lista abrevierilor utilizate în mod frecvent în prezenta teză de doctorat

²⁴¹ Am	Americiu-241
²¹⁰ Bi	Bismut-210
¹³⁷ Cs	Cesiu-137
²⁰² Pb	Plumb-202
²⁰⁴ Pb	Plumb -204
²⁰⁵ Pb	Plumb -205
²⁰⁶ Pb	Plumb -206
²⁰⁷ Pb	Plumb -207
²⁰⁸ Pb	Plumb -208
²¹⁰ Pb	Plumb -210
²¹⁰ Pb _{ex}	²¹⁰ Pb în exces
²¹⁴ Pb	Plumb-214
²¹⁰ Po	Poloniu-210
²⁴⁰ Pu	Plutoniu-240
²²⁶ Ra	Radiu-226
²²² Rn	Radon-222
²³² Th	Thoriu-232
²³⁵ U	Uraniu-235
²³⁸ U	Uraniu-238
μg	micrograme
ACE	Acenaften
ACY	Acenaftilen
AET	Pragul efectelor aparente
ANT	Antracen
ATSDR	Agenția pentru Substanțe Toxice și Registrul Bolilor
BaA	Benz[<i>a</i>]antracen
BAF	Factorul de bioacumulare
BaP	Benzo[<i>a</i>]piren
BaP _{Eq}	Concentrații echivalente de benzo[<i>a</i>]piren
BbF	Benzo[<i>b</i>]fluoranten
BEDS	Baza de date cu efecte biologice pentru sedimente
BkF	Benzo[<i>k</i>]fluoranten
BghiP	Benzo[<i>ghi</i>]perilen
Bq/kg	Becquerel/kilogram
CC	Cis-clordan
CIC	Concentrație inițială constantă
CPAHs	Hidrocarburi aromatice policiclice cancerigene
CRS	Constant rate of supply
CRY	Crisen

CV	Coeficientul de variație
DbahA	Dibenzo[ah]antracen
DDD	Diclorodifenildicloroetan
DDE	Diclorodifenildicloroetilen
DDT	Diclorodifeniltricloroetan
DLCs	Compuși asemănători dioxinelor
EqP	Partiționarea în echilibru
ERL	Gama de efecte joasă
ERM	Gama de efecte medie
FL	Fluoren
FLU	Fluoranten
GC-MS	Cromatografie gazoasă cuplată cu spectrometrie de masă
GC-ECD	Cromatografie gazoasă cuplată cu detector de captură de electroni
HBCDD	Hexabromociclododecani
HCB	Hexaclorobenzen
HCH	Hexaclorociclohexan
HMW	Greutate moleculară mare
IARC	Agenția Internațională pentru Cercetarea Cancerului
ICH	Conferința Internațională privind Armonizarea
IPYR	Indeno[123-cd]piren
K _{OC}	Coeficientul de partiție sol-apă
K _{OW}	Coeficientul octanol-apă
LEL	Cel mai scăzut nivel de efect
LMW	Greutate moleculară mică
LOD	Limita de detecție
LOI	Pierdere la ardere
LOQ	Limita de cuantificare
m-ERM-Q	Coeficientul mediu al intervalului de effect mediu
MF	Formula moleculară
Mp (°C)	Punctul de topire
MW	Masa moleculară
NAP	Naftalină
NOAA	Administrația Națională Oceanică și Atmosferică
NSTP	Programul Național de Status și Tendințe
ng/g dw	nanograme/grame/masă uscată
OCPs	Pesticide organoclorurate
PAHs	Hidrocarburi aromatice policiclice
PBDE	Eteri difenil polibromurați
PCBs	Policlorobifenili
PCDD	Dibenzo-p-dioxine policlorurate
PCDDF	Dibenzofurani policlorurați
PEL	Nivelul probabil al efectului

PFOS	Sulfonat de perfluorooctan
PFOSF	Fluorură de perfluorooctan sulfonil
PHE	Fenantren
POPs	Poluanți organici persistenți
PYR	Piren
R ²	Coeficientul de corelație liniară
RSD	Deviația standard relativă
SD	Deviația standard
SEL	Nivelul efectului sever
SQGs	Recomandări privind calitatea sedimentelor
t _{1/2}	Timpul de înjumătățire
TC	Trans-clordan
TCDD	2,3,7,8-tetraclorodibenzo- <i>p</i> -dioxină
TEFs	Factorii de echivalență toxică
TEL	Nivelul efectului prag
TEQ	Coeficientul de echivalență toxică/Echivalentul toxic
TOC	Conținut organic total
U.S. EPA	Agenția pentru Protecția Mediului din Statele Unite
WHO	Organizația Mondială a Sănătății

Anexa 2

Lista publicațiilor științifice și a lucrărilor prezentate la evenimente științifice bazate pe cercetările efectuate în timpul studiilor doctorale

Publicații științifice:

V.A. Pănescu, R. Begy, Gh. Roșian, M.C. Bruzzoniti, M.S. Beldean-Galea.

Historical assessment of atmospheric persistent organic pollutants depositions in Muntinu glacial lake, southern romanian carpathians, based on radionuclide-dated sediments.

Studia Universitatis Babeș-Bolyai, Chemia 2022, 67(4), 287–302.

<https://doi.org/10.24193/subbchem.2022.4.19> (Impact factor: 0.5)

Pănescu V.A., Begy R., Enel A., Vial J., Timar-Gabor, Beldean-Galea M.S.

Polyaromatic hydrocarbon and chlorinated pesticides pollution in Iacob Lake of Romania: radionuclide-dated sediments and chromatographic analysis.

Toxicological & Environmental Chemistry 2024, 106(1–10), 146–167.

<https://doi.org/10.1080/02772248.2024.2430286> (Impact factor: 1.7)

M.-C. Herghelegiu, **Pănescu V.A.**

Occurrence and Sources of Persistent Organic Pollutants in Upper Urban Soil of Cluj-Napoca, Romania.

Studia Universitatis Babeș-Bolyai, Ambientum 2023, 67(1–2), 55–74.

<https://doi.org/10.24193/subbambientum.2022.04>

Pănescu V.A., Bocoș-Bințișan V., Herghelegiu M.-C., Coman R.T., Berg V., Lyche J.L., Beldean-Galea M.S.

Pollution Assessment with Persistent Organic Pollutants in Upper Soil of a Series of Rural Roma Communities in Transylvania, Romania, Its Sources Apportionment, and the Associated Risk on Human Health.

Sustainability 2024, 16(1), 232.

<https://doi.org/10.3390/su16010232> (Impact factor: 3.9)

C. Creța, C. Horga, M. Vlad, **V.-A. Pănescu**, V. Bocoș-Bințișan, M.-V. Coman, M.C. Herghelegiu, V. Berg, J.L. Lyche, M.S. Beldean-Galea.

Water Quality and Associated Human Health Risk Assessment Related to Some Ions and Trace Elements in a Series of Rural Roma Communities in Transylvania, Romania.

Foods 2024, 13(3), 496.

<https://doi.org/10.3390/foods13030496> (Impact factor: 4.7)

Lucrări prezentate la evenimente științifice

The 7th International Conference “Ecological and Enviromental Chemistry”, 03–04/03/2022, Chisinău, Republic of Moldova.

Poster: Assessment of the history of POP pollution in Lake Jacob, Danube Delta, based on radionuclide-dated sediments.

Pănescu V.A., Enel A., Begy R., Vial J., Beldean-Galea M.S.

33rd International Symposium on Chromatography, 18–22/06/2022, Budapest, Hungary.

Poster: Historical Assessment of Atmospheric POP Depositions in Muntinu Glacial Lake, Southern Romanian Carpathians, Based on Radionuclide-Dated Sediments.

Pănescu V.A., Begy R., Beldean-Galea S.

Poster: Evaluation of the History of POPs Pollution in Știucilor Lake, Cluj County, Romania, based on radionuclide-dated sediments and GC analyses.

Pănescu V.A., Begy R., Beldean-Galea S.

26th International Symposium on Separation Sciences, 28/06–01/07/2022, Ljubljana, Slovenia.

Oral Presentation: Prevalence of Persistent Organic Pollutants in Agricultural Soils of Rural Roma Communities in Transylvania.

Beldean-Galea S., Boros Z., **Pănescu V.A.**, Herghelegiu C., Coman V.

25th International Symposium on Advances in Extraction Technologies, 18–21/07/2023, Tenerife, Spain.

Poster: Simultaneous determination of steroids and NSAIDs in milk and eggs collected from rural Roma Communities in Transylvania, Romania based on DLLME-SFO and HPLC analysis.

Beldean-Galea M.S., Herghelegiu M.C., **Pănescu V.A.**, Bocoș-Bințișan V., Coman M.V., Berg V.

21st EuroAnalysis Congress, 27–31/08/2023, Geneva, Switzerland.

Poster: Pollution assessment and source apportionment of Persistent Organic Pollutants in soils of Rural Roma Communities in Transylvania.

Pănescu V.A., Beldean-Galea M.S., Herghelegiu M.C., Bocoș-Bințișan V., Berg V.