



UNIVERSITATEA "BABEȘ-BOLYAI"  
CLUJ-NAPOCA

Facultatea de Știința și Ingineria Mediului  
Școala Doctorală Știința Mediului



# **Evaluarea calității apelor freatiche, solului și unor produse vegetale în municipiul Mediaș**

-Rezumatul tezei de doctorat-

Conducător de doctorat,

Prof. univ. dr. Dumitru RISTOIU

Doctorand,

Maria-Alexandra HOAGHIA

CLUJ-NAPOCA

2017

## CUPRINS

<b>CUPRINS</b> .....	1
<b>ABREVIERI</b> .....	4
<b>INTRODUCERE</b> .....	5
<b>PARTEA TEORETICĂ – FUNDAMENTAREA PROBLEMEI</b>	
<b>CAPITOLUL I Apa potabilă</b> .....	9
I.1 Calitatea apei potabile .....	9
I.1.1 Generalități.....	9
I.1.2 Surse de apă potabilă.....	10
I.1.2.1 Contaminarea și poluarea apei potabile.....	11
I.1.2.2 Bioacumularea poluanților.....	16
I.2 Legislația privind calitatea apelor subterane, potabile și solului.....	18
I.2.1 Legislație internațională.....	20
I.2.2 Legislație națională.....	22
<b>CAPITOLUL II Surse ale apei potabile din municipiul Mediaș</b> .....	25
II.1 Scurtă prezentare a municipiului Mediaș.....	25
II.1.1 Mediaș - scurt istoric.....	25
II.1.2 Caracterizarea zonei din punct de vedere fizico-geografic.....	25
II.1.3 Geologia, geomorfologia și solul zonei.....	26
II.1.4 Hidrologia și hidrogeologia zonei.....	28
II.1.5 Clima zonei.....	28
II.2 Surse de poluare antropică a apei potabile din municipiul Mediaș.....	29
II.2.1 Sistem canalizare.....	29
II.2.2 Agricultură și zootehnia.....	30
II.2.3 Unități industriale poluatoare din perimetrul Mediaș.....	31
II.2.3.1 S.C. Sometra S.A. și S.C. Carbosim S.A.....	31
<b>CAPITOLUL III Modelul indicilor de poluare cu metale și indicilor de calitate.</b>	
<b>Coeficienți de transfer</b> .....	34
III.1 Indici de poluare cu metale: definiții, mod de calcul (apă).....	34
III.1.1 Gradul de contaminare ( <i>the Degree of Contamination - CD</i> ).....	34
III.1.2 Indicele de evaluare a metalelor ( <i>the Heavy Metal Evaluation Index - HEI</i> ).....	35
III.1.3 Indicele de poluare cu metale ( <i>the Heavy Metal Pollution Index - HPI</i> ).....	35
III.2 Indicele de calitate a apei și indicele de calitate a apei potabile: definiții, mod de calcul (apă).....	36
III.2.1 Indicele de calitate a apei ( <i>the Water Quality Index - WQI</i> ).....	36
III.2.2 Indicele de calitate a apei potabile ( <i>the Drinking Water Quality Index - DWQI</i> ).....	38
III.3 Determinarea indicilor de evaluare a riscului asupra sănătății omului: definiții, mod de calcul.....	41
III.3.1 Aportul cronic zilnic ( <i>the Chronic Daily Intake - CDI</i> ).....	41
III.3.2 Coeficientul de hazard ( <i>the Hazard Quotient - HQ</i> ) și indicele de hazard ( <i>the Hazard Index - HI</i> ).....	42
III.4 Indici de poluare cu metale: definiții, mod de calcul (sol).....	42
III.4.1 Gradul de contaminare ( <i>the Degree of contamination - CD</i> ) și	

Factorul de contaminare ( <i>the Contamination factor – C<sub>f</sub></i> ).....	43
III.4.2 Indicele de geoacumulare ( <i>the Index of geoaccumulation – I<sub>geo</sub></i> ).....	44
III.4.3 Indicele de poluare ( <i>the Pollution Load Index – PLI</i> ).....	44
III.4.4 Factorul de risc ( <i>the Risk factor - E<sub>r</sub></i> ) și indicele de risc ( <i>the Risk index – R<sub>i</sub></i> ).....	45
III.5 Factorul de transfer sol-vegetale ( <i>the Transfer factor - T<sub>f</sub></i> ) și evaluarea riscului asupra sănătății la As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb și Zn.....	45
<b>PARTEA EXPERIMENTALĂ. CONTRIBUȚII ORIGINALE</b>	
<b>CAPITOLUL IV Metodologia cercetării</b> .....	48
IV.1 Obiectivele tezei.....	48
IV.2 Prelevarea probelor de apă, sol și vegetale.....	49
IV.3 Tehnici și metode analitice utilizate pentru determinarea conținutului de compuși chimici ai probelor de apă, sol și vegetale.....	52
IV.3.1. Tehnici electrochimice.....	52
IV.3.2. Tehnici spectrometrice și spectrofotometrice.....	54
IV.3.3 Metoda cromatografică - Determinarea conținutului de ioni (NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Cl <sup>-</sup> , F <sup>-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ) prin cromatografie ionică în fază lichidă.....	58
IV.3.4 Metode volumetrice.....	60
IV.3.5 Metode gravimetrice.....	63
IV.4 Determinarea indicilor de poluare cu metale și a coeficienților de transfer.....	63
<b>CAPITOLUL V Calitatea apei în municipiul Mediaș</b> .....	64
V.1 Analiza parametrilor fizico-chimici ai probelor de apă.....	64
V.1.1 Determinarea pH-ului, conductivității electrice (CE) și conținutului de total solide dizolvate (TSD) .....	64
V.1.2 Determinarea conținutului de metale (As, Ca, Cd, Cu, Cr, Fe, Mn, Mg, Na, Ni, K, Pb, Zn).....	69
V.1.3 Determinarea conținutului de anioni (NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Cl <sup>-</sup> , F <sup>-</sup> ) și conținutului de NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> .....	74
V.1.4 Determinarea durității totale, alcalinității totale, conținutului de HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> și de CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , reziduul filtrabil uscat la 105°C și consumul chimic de oxigen prin metoda indicelui de permanganat (CCO-Mn) .....	77
V.1.5 Concluzii.....	81
V.2 Tipologia apelor subterane în funcție de diagrama Piper și diagrama Stiff... V.2.1 Concluzii.....	83 87
V.3. Variațiile sezoniere și climatice ale unor compuși chimici.....	88
V3.1 Concluzii.....	93
V.4. Calculul indicilor de poluare cu metale.....	94
V.4.1 Gradul de contaminare ( <i>CD</i> ).....	94
V.4.2 Indicele de poluare cu metale ( <i>HPI</i> ).....	96
V.4.3 Indicele de evaluare a metalelor ( <i>HEI</i> ).....	96
V.4.4 Concluzii.....	100
V.5. Indici de calitate a apei potabile.....	100
V.5.1 Indicele de calitate a apei ( <i>WQI</i> ).....	101
V.5.2 Indicele de calitate a apei potabile ( <i>DWQI</i> ).....	103
V.5.3 Concluzii.....	105
V.6. Calculul indicilor de evaluare a riscului asupra sănătății omului.....	106

V.6.1. Aportul cronic zilnic ( <i>CDI</i> ).....	106
V.6.2. Coeficientul de hazard ( <i>HQ</i> ) și indicele de hazard ( <i>HI</i> ).....	107
V.6.3 Concluzii.....	110
<b>CAPITOLUL VI Calitatea solului în municipiul Mediaș. Transferul metalelor din sol în vegetale.....</b>	<b>111</b>
VI.1. Analiza parametrilor fizico-chimici ai probelor de sol.....	111
VI.1.1 Determinarea conținutului de metale.....	111
VI.1.2 Determinarea conținutului de ioni ( $\text{NO}_2^-$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{F}^-$ , $\text{PO}_4^{3-}$ ).....	120
VI.1.3 Determinarea pH-ului și conductivității electrice.....	121
VI.1.4 Concluzii.....	123
VI.2. Calculul indicilor de poluare cu metale.....	124
VI.2.1 Indicele de geoacumulare ( <i>the Index of geoaccumulation - <math>I_{geo}</math></i> ).....	125
VI.2.2 Gradul de contaminare ( <i>the Degree of contamination - <math>CD</math></i> ) și Factorul de contaminare ( <i>the Contamination factor - <math>C_f</math></i> ).....	127
VI.2.3 Indicele de poluare ( <i>the Pollution Load Index - <math>PLI</math></i> ).....	129
VI.2.4 Factorul de risc ( <i>the Risk factor - <math>Er</math></i> ) și Indicele de risc ( <i>the Risk index - <math>Ri</math></i> ).....	130
VI.2.5 Concluzii.....	132
VI.3. Calitatea, din punct de vedere chimic, a unor vegetale din municipiul Mediaș.....	133
VI.3.1 Determinarea conținutului de metale.....	134
VI.3.2 Concluzii.....	137
VI.4. Modelul de transfer al metalelor din sol în vegetale și evaluarea riscului asupra sănătății la As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn.....	137
VI.4.1 Concluzii.....	141
VI.5. Metoda de evaluare a calității surselor apei potabile utilizând modelul indicilor de poluare cu metale și indicilor de calitate.....	142
VI.5.1 Concluzii.....	145
<b>CAPITOLUL VII Concluzii generale.....</b>	<b>146</b>
VII.1 Concluzii generale.....	146
VII.2 Contribuții originale. Perspective.....	150
<b>REFERINȚE BIBLIOGRAFICE.....</b>	<b>151</b>
<b>LISTĂ LUCRĂRI PUBLICATE.....</b>	<b>167</b>
<b>ANEXE.....</b>	<b>170</b>

**Cuvinte cheie: calitatea surselor de apă potabilă, calitatea solului, indici de poluare cu metale, indici de calitate, factori de transfer, produse vegetale, evaluarea riscului asupra sănătății, municipiul Mediaș**

*„Uităm că cercul apei și al vieții este același  
(Jacques-Yves Cousteau).”*

## INTRODUCERE

Limitarea și indispensabilitatea resursei de apă indică fără de precedent importanța factorului natural, apa. Accesibilitatea la apă, fără preț material limitează conștiința la posibilele efecte negative ca urmare a consumului unei ape poluate cu diverși compuși chimici sau microorganisme patogene. Deși există sistem de alimentare cu apă potabilă, locuitorii utilizează ca sursă de apă potabilă și apa din fântâni private sau din izvoare publice, aidoma locuitorilor din zona de studiu, municipiul Mediaș. Studii recente și rezultatele analizelor realizate în cadrul laboratoarelor Departamentului de Sănătate Publică din Sibiu pentru sursele de apă potabilă, fântâni private și izvoare publice prezintă concentrații de nitriți, nitrați, amoniu, sulfați, plumb peste limitele maxim admise ale legislației românești în vigoare.

**Scopul tezei** a fost de a elabora un model integrat de evaluare a calității surselor de apă potabilă (izvoare publice și fântâni private), prin utilizarea modelul indicilor de poluare cu metale și indicilor de calitate, model care a fost apoi aplicat în cazul particular al municipiului Mediaș din județul Sibiu.

Au fost atinse **obiectivele majore** ale activității de cercetare derulate:

- 1.** Revizuirea informațiilor referitoare la sursele de apă potabilă, modelul indicilor de poluare cu metale, indicilor de calitate și la coeficienții de transfer a metalelor din probe de sol în probe de produse vegetale.
- 2.** Aplicarea modelului indicilor de poluare și indicilor de calitate dezvoltat pentru a stabili statutul de calitate al apei potabile (fântâni private și izvoare publice) din municipiul Mediaș.
- 3.** Evaluarea riscului asupra sănătății umane la compușii azotului ( $\text{NO}_2^-$  și  $\text{NO}_3^-$ ) și unor metale (As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb și Zn).

Pentru atingerea scopului propus s-au definit **obiectivele specifice**:

- 1.** Studiu documentar privind sursele, calitatea apei potabile și legislația națională și internațională în vigoare privind calitatea apei potabile, apei subterane și calitatea solului.

2. Studiu documentar privind poluarea antropică și sursele de apă potabilă din municipiul Mediaș.
3. Definiții și modele de calcul a indicilor de poluare cu metale și indicilor de calitate a apei.
4. Modele de calcul și definiții ale coeficienților de transfer.
5. Determinarea calității surselor de apă potabilă, solului și unor produse vegetale din municipiul Mediaș.
6. Transferul conținutului de metale din matricea solului în produse vegetale – calculul coeficienților de transfer.
7. Evaluarea riscului asupra sănătății la compuși chimici precum nitriți, nitrați din apă și la metale datorat transferului acestora din sol în vegetale.

Structura lucrării este împărțită în două părți: *partea teoretică*, prin care **problematika tezei** este fundamentată și *partea experimentală*, în care sunt prezentate **contribuțiile originale**. Prima parte a tezei este alcătuită din trei capitole:

**Capitolul I – Apa potabilă**, capitol în care s-a realizat un studiu documentar referitor la calitatea, poluarea, sursele și legislația privind calitatea apelor potabile, apei subterane și solului.

**Capitolul II – Surse ale apei potabile din municipiul Mediaș**, în care este descrisă zona de studiu din punct de vedere geografic și sursele de poluare antropică.

**Capitolul III – Modelul indicilor de poluare cu metale și indicilor de calitate. Coeficienți de transfer**, este un studiu documentar referitor la indicii de poluare cu metale, indicii de calitate a apei și solului, coeficienți de transfer și indici de risc asupra sănătății.

A doua parte a tezei, respectiv partea experimentală, prezintă contribuțiile originale și este structurată în patru capitole:

**Capitolul IV – Metodologia cercetării**. Sunt prezentate obiectivele tezei, planul de prelevare și prelevarea probelor de apă, sol și vegetale precum și metodele analitice cu ajutorul cărora probele s-au caracterizat din punct de vedere fizico-chimic.

**Capitolul V – Calitatea apei în municipiul Mediaș**. Acest capitol reflectă contribuțiile originale ale tezei de doctorat, respectiv calitatea surselor de apă potabilă (fântâni private și izvoare publice) dată de rezultatele analizelor fizico-chimice (pH, conductivitate electrică (CE), duritate totală, consum chimic de oxigen prin metoda indicelui de permanganat, conținutul de  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ , Ca, Mg, Na, K, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn)

și de rezultatele indicilor de poluare cu metale și indicilor de calitate. De asemenea, sunt prezentate rezultatele indicilor de risc potențial la  $\text{NO}_2^-$  și  $\text{NO}_3^-$ .

**Capitolul VI – Calitatea solului în municipiul Mediaș. Transferul metalelor din sol în vegetale.** În capitolul șase sunt detaliate rezultatele analizelor probelor de sol (pH, conținut de metale și ioni) și indicilor de poluare cu metale. Datele obținute au fost utilizate pentru evaluarea conținutului de metale din unele produse vegetale (fructe de roșie, ardei, piersic, gutui, rădăcină de morcovi, bulb de ceapă și frunze de salată verde), precum și pentru calculul coeficienților de transfer și evaluarea riscului la metale.

**Capitolul VII – Concluzii generale,** ultimul capitol al tezei, prezintă concluziile rezultate în urma studiului întreprins obținute pe baza rezultatelor înregistrate și a contribuțiilor doctorandei.

## CAPITOLUL I - APA POTABILĂ

Apa constituie un sistem deschis și versatil, fiind cea mai abundentă moleculă de pe suprafața Pământului (Singh & Jain., 2013). Apa potabilă are o importanță semnificativă fiind esențială în susținerea vieții (Dean, 2005, WHO, 2011). Sursele directe și disponibile de apă potabilă sunt reprezentate de apa de suprafață (fluvii, râuri, pâraie, lacuri), apa subterană (acvifere de adâncime și acvifere de adâncime mică) și ghețari. Conținutul ridicat de substanțe chimice (de proveniență naturală sau antropică) caracterizează starea/calitatea apei (contaminare sau poluare).

Contaminarea este definită ca fiind *prezența în mediu, respectiv în apă a unor concentrații ridicate de substanțe, concentrații care depășesc nivelul normal (background)* (Sciortino J.A. & Ravikumar R., 1999). Pe de altă parte, poluarea apei, solului, după Sciortino & Ravikumar (1999) și conform Legii 278 (2013) reprezintă *introducerea unor substanțe în mediul natural (apă, aer, sol), ca urmare a activităților antropice*, având ca rezultat periclitatea resurselor naturale și a calității acestora, precum și prejudicierea sănătății viețuitoarelor (Sciortino J.A. & Ravikumar R., 1999, Legea 278, 2013).

În România, activitățile industriale au pus amprentă în ceea ce privește calitatea factorilor de mediu, în special în perioada anilor 1900. Industria metalurgică neferoasă (S.C. Sometra S.A.) a fost sursă de contaminare cu metale (Cu, Zn, Pb, Sn), industriile chimică și petrochimică din

localitățile Râmnicu Vâlcea, Năvodari, Băile Govora, Turnu Măgurele, Copșa Mică fiind surse de diverși și variați compuși chimici.

## **CAPITOLUL II - SURSE ALE APEI POTABILE DIN MUNICIPIUL MEDIAȘ**

Municipiul Mediaș aparține județului Sibiu, fiind al doilea oraș ca mărime din județ. Din punct de vedere fizico-geografic, Mediaș este situat în Podișul Târnavelor, subdiviziune a Podișului Hârtibaciului, încadrată în Depresiunea Colinară a Transilvaniei (Oancea et al., 1987). Este localizat în partea de nord a județului și situat în centrul țării.

Sursele de apă potabilă utilizate din municipiul Mediaș sunt reprezentate în primul rând de apa râului Târnavă Mare, urmată de apele subterane. Râul este încadrat în bazinul hidrografic Mureș, situat în partea de vest și partea centrală a țării. Resursele de apă ale bazinului sunt în jur de 5900 mil. m<sup>3</sup>/an, din care se utilizează 1100 mil. m<sup>3</sup>/an, totalul resurselor bazinale de apă (de suprafață și subterane) fiind de aproximativ 88,9% (Oancea et al., 1987). Apele subterane reprezintă o resursă importantă, fiind destinate cu precădere consumului menajer. Corpurile de apă subterană sunt clasificate în două categorii mari:

- 1. ape freatice**, care reprezintă o sursă de alimentare directă a rețelei hidrografice prin izvoare. Se găsesc la adâncimi mici și se află sub influența directă a condițiilor climatice. Adâncimea lor este de 0,0-0,5 m în albia minoră, 4,0-5,0 m în albia majoră și 10 m pe versanți (Oancea et al., 1987).
- 2. ape de adâncime**, acestea fiind relativ independente de condițiile climatice. Apele de adâncime nu contribuie la alimentarea râurilor. În localitatea de studiu s-au localizat ape de profunzime în fundament, doar în cuvertura sedimentară, la adâncimi de 250-300 m (Oancea et al., 1987).

Mediaș-ul are un istoric considerabil în ceea ce privește dezvoltarea și varietatea activităților industriale, astăzi însă, aproximativ 90% din ramurile industriale au dispărut. Activitățile agricole de asemenea, s-au redus și chiar au încetat. Concomitent cu creșterea industrializării din municipiul Mediaș, orașul Copșa Mică a crescut prin industria metalurgică și chimică. Orașul Copșa Mică este localizat la mică distanță (aproximativ 15 km) de Mediaș, regiune cunoscută la nivel mondial datorită poluării generate de două unități industriale



producătoare de metale și negru de fum, S.C. Sometra S.A. și respectiv S.C. Carbosim S.A. (Lăcătușu & Lăcătușu, 2010). Copșa Mică a fost considerată un „hot spot” al poluării în Europa (Muntean et al., 2013).

### CAPITOLUL III - MODELUL INDICILOR DE POLUARE CU METALE ȘI INDICILOR DE CALITATE. COEFICIENȚI DE TRANSFER

Indicii de poluare cu metale sunt metode de calcul sau instrumente matematice cu ajutorul cărora se evaluează statutul de poluare cu metale al apei potabile. În lucrarea de față s-au utilizat trei indici de poluare cu metale aplicați pentru probele de apă și anume: ♦ gradul de contaminare (*Degree of Contamination- CD*) ♦ indicele de evaluare al metalelor grele (*Heavy Metal Evaluation Index- HEI*) ♦ indicele de poluare cu metale (*Heavy Metal Pollution Index- HPI*) (Prasad & Bose, 2001, Bhuiyan et al., 2010, Mohan et al., 1996). Formulele de calcul și statutul de calitate indicat de indicii de poluare cu metale utilizați sunt descriși în *Tabelul III.1.*, după cum urmează:

*Tabel III.1. Indicii de poluare cu metale utilizați pentru evaluarea calității apei potabile*

Denumire indici	Formule de calcul	Nivel poluare conform indicilor
Gradul de contaminare ( <i>CD</i> )*	$CD = \sum_{i=1}^n C_f$ $C_f = \frac{C_{Ai}}{C_{Ni}} - 1$	<ul style="list-style-type: none"> <li>♦ <math>CD &lt; 1,0 \Rightarrow</math> nivel scăzut de poluare</li> <li>♦ <math>CD = 1,0 \Rightarrow</math> nivel mediu de poluare</li> <li>♦ <math>CD &gt; 1,0 \Rightarrow</math> nivel ridicat de poluare</li> </ul>
Indicele de poluare cu metale ( <i>HPI</i> )*	$HPI = \frac{\sum_{i=1}^n W_i Q_i}{\sum_{i=1}^n W_i}$ $Q_i = \sum_{i=1}^n \frac{\{M_i(-)I_i\}}{S_i - I_i} \times 100$	<ul style="list-style-type: none"> <li>♦ <math>HPI &gt; 100 \Rightarrow</math> apă poluată</li> </ul>
Indicele de evaluare a metalelor grele ( <i>HEI</i> )*	$HEI = \sum_{i=1}^n \frac{H_C}{H_{MAC}}$	<ul style="list-style-type: none"> <li>♦ <math>HEI &lt; 40</math> nivel de poluare scăzut</li> <li>♦ <math>HEI = 40-80</math> nivel de poluare mediu</li> <li>♦ <math>HEI &gt; 80</math> nivel de poluare ridicat</li> </ul>
*conform Mohan et al., 1996; Prasad & Bose, 2001; Edet and Offiong, 2002; Bhuiyan et al., 2010		

Pentru evaluarea calității apei potabile s-au utilizat indicii de calitate a apei (*WQI*) și indicii de calitate a apei potabile (*DWQI*) dar având în vedere și alți parametri chimici pe lângă conținutul de metale, spre exemplu conținutul de nitrați, nitriți, amoniu, sulfati, total solide dizolvate. Modul de calcul și statul de calitate indicat sunt dați în *Tabelul III.2*.

*Tabel III.2. Indicii de calitate pentru evaluarea calității apei potabile*

Denumire indici	Formule de calcul	Calitatea conform indicilor
Indicele de calitate a apei ( <i>WQI</i> )*	$WQI = \left( \frac{\sum_{i=1}^n qW_i}{\sum_{i=1}^n W_i} \right)$	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ <math>WQI &lt; 25 \Rightarrow</math> apă cu o calitate excelentă</li> <li>◆ <math>WQI &gt; 100 \Rightarrow</math> apa nu este indicată pentru băut</li> </ul>
Indicele de calitate a apei potabile ( <i>DWQI</i> )*	$DWQI =$ [indic. cumulare]+[oper. Min-Max]	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ <math>DWQI &lt; 60 \Rightarrow</math> apă cu o bună</li> <li>◆ <math>DWQI &gt; 100 \Rightarrow</math> apă cu o calitate slabă</li> </ul>
*conform Horton, 1965; Ravi Chandra Babu et al., 2006; Ramesh et al., 2010; Srinivas et al., 2011		

Pentru a evalua riscul de expunere și de poluare se utilizează indicatori de poluare cu metale, cu ajutorul cărora solurile sunt clasificate în clase de calitate. Printre acești indicatori se numără gradul de contaminare (*CD*), factorul de contaminare (*C<sub>f</sub>*), indicii de geoacumulare (*I<sub>geo</sub>*), indicii de încărcare al poluării (*PLI*), factorul de risc (*E<sub>r</sub>*) și indicii de risc (*Ri*) (Tabel III.3.).

*Tabel III.3. Indicii de poluare cu metale utilizați pentru evaluarea calității solului*

Denumire indici	Formule de calcul	Calitate conform indicilor
Gradul de contaminare ( <i>CD</i> ) și factorul de contaminare ( <i>C<sub>f</sub></i> )*	$CD = \sum_{i=1}^n C_f \quad C_f = \frac{C_{Ai}}{C_{Ni}} - 1$	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ <math>CD &lt; 1,0 \Rightarrow</math> nivel scăzut de poluare</li> <li>◆ <math>CD = 1,0 \Rightarrow</math> nivel mediu de poluare</li> <li>◆ <math>CD &gt; 1,0 \Rightarrow</math> nivel ridicat de poluare</li> </ul>
Indicelui de geoacumulare, ( <i>I<sub>geo</sub></i> )*	$I_{geo} = \log_2 \left( \frac{C_m}{1,5 \times B_m} \right)$	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ <math>I_{geo} \leq 0,0 \Rightarrow</math> sol nepoluat</li> <li>◆ <math>2,0 &lt; I_{geo} &lt; 3,0 \Rightarrow</math> sol moderat → puternic poluat</li> <li>◆ <math>I_{geo} &gt; 5,0 \Rightarrow</math> sol extrem de poluat</li> </ul>
Indicelui de Poluare ( <i>PLI</i> )*	$PLI = \sqrt[n]{C_{f1} \times C_{f2} \times \dots \times C_{fn}}$	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ <math>PLI &lt; 1,0 \Rightarrow</math> sol nepoluat</li> <li>◆ <math>PLI = 1,0 \Rightarrow</math> sol cu nivel de fond normal</li> <li>◆ <math>PLI &gt; 1,0 \Rightarrow</math> sol poluat</li> </ul>
Factorul de risc ( <i>E<sub>r</sub></i> ) și indicii de risc ( <i>Ri</i> )	$E_r = Tr \times C_f$ $Ri = \sum_{i=1}^n E_r$	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ <math>E_r \leq 40 \Rightarrow</math> risc ecologic potențial scăzut</li> <li>◆ <math>E_r \geq 320 \Rightarrow</math> risc ecologic potențial foarte ridicat</li> <li>◆ <math>Ri &lt; 150 \Rightarrow</math> risc ecologic mic</li> <li>◆ <math>Ri \geq 600 \Rightarrow</math> risc ecologic foarte ridicat</li> </ul>
*conform Muller, 1969; Hakanson, 1980; Tomlinson et al. 1980; Elnazer et al., 2015		

Evaluarea riscului la metale prin consumul de vegetale s-a determinat cu ajutorul a trei indici, respectiv *EDEM* (estimarea aportului zilnic la metale), *HQ* (coeficient de hazard) și *HI* (indicele de hazard), conform metodologiei de lucru prezentată în lucrările autorilor Guerra et al., 2012 și Mahmood & Malik, 2014. Indici s-au aplicat în studiul curent pentru conținutul de As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb și Zn.

## PARTEA EXPERIMENTALĂ. CONTRIBUȚII ORIGINALE

### CAPITOLUL IV - METODOLOGIA CERCETĂRII

Pentru atingerea obiectivelor tezei s-au organizat trei sesiuni de prelevare din zona de studiu, respectiv municipiul Mediaș. În primul sezon de prelevare 21.03.2014 s-au prelevat 20 de probe de apă din 20 de puncte de prelevare, dintre care 18 din fântâni private (F1-F18) și 2 din izvoare publice (I1, I2). A doua sesiune de prelevare s-a desfășurat în sezonul estival 21.08.2014-22.08.2014, prelevându-se 20 de probe de apă din aceleași puncte de prelevare similar primei sesiuni, 20 probe de sol (S1-S20) și 18 probe vegetale (rădăcină de morcov (*Daucus carota sativus*), fructe de roșii (*Solanum lycopersicum*), bulb de ceapă (*Allium cepa*), fruct de ardei gras galben (*Capsicum annuum*), frunze de salată verde (*Lactuca sativa*), fruct de piersic (*Prunus persica*) și fruct de gutui (*Cydonia oblonga*). A treia sesiune de prelevare s-a realizat în 11.08.2016-12.08.2016. S-au prelevat 26 probe de apă de fântână (F1-F26), 3 probă de apă de izvor public (I1, I2, I3) și 29 probe de sol (S1-S29) (Figura IV.1.).





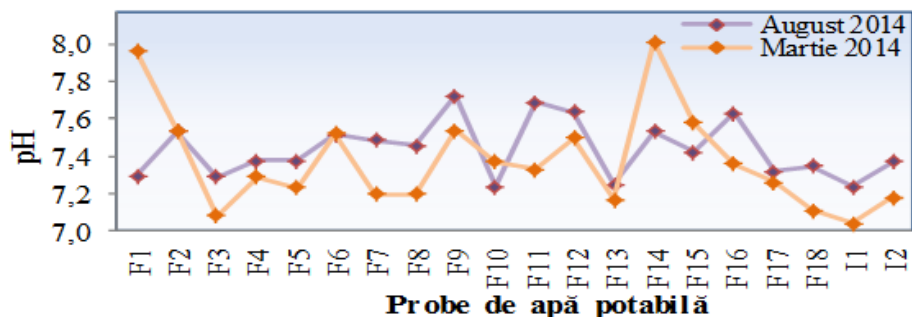
**Figura IV. 1.** Puncte de prelevare probe de apă potabilă și sol, a) fântână privată (F2), b) izvor public (I1), c) puncte prelevare probe de sol (S3 și S17)

Având în vedere atingerea obiectivelor tezei, metodologia analizelor probelor prelevate s-a realizat conform cerințelor standardelor de referință în vigoare, asigurându-se calitatea rezultatelor obținute prin controlul calității. Controlul calității rezultatelor analizelor chimice s-a efectuat prin utilizarea etaloanelor de compoziție chimică, materialelor de referință și materialelor de referință certificate pentru calibrarea echipamentelor analitice și validarea metodelor. Analizele chimice s-au efectuat în cadrul laboratoarelor de cercetare ale Institutului de Cercetare pentru Instrumentație Analitică, ICIA Cluj-Napoca. Laboratoarele ICIA sunt acreditate de organismul național de acreditare unic, *Asociația de Acreditare, RENAR*, (certificat nr. 352-L) care este membru al grupului de experți al Comisiei Europene pentru standardizare și evaluarea conformității. Laboratoarele respectă din punct de vedere calitativ *standardele de calitate pentru certificare, SR EN ISO 9001:2008* și cerințele generale pentru *competența laboratoarelor de încercări și etalonări* descrise în standardul *SR EN ISO/CEI 17025:2005*.

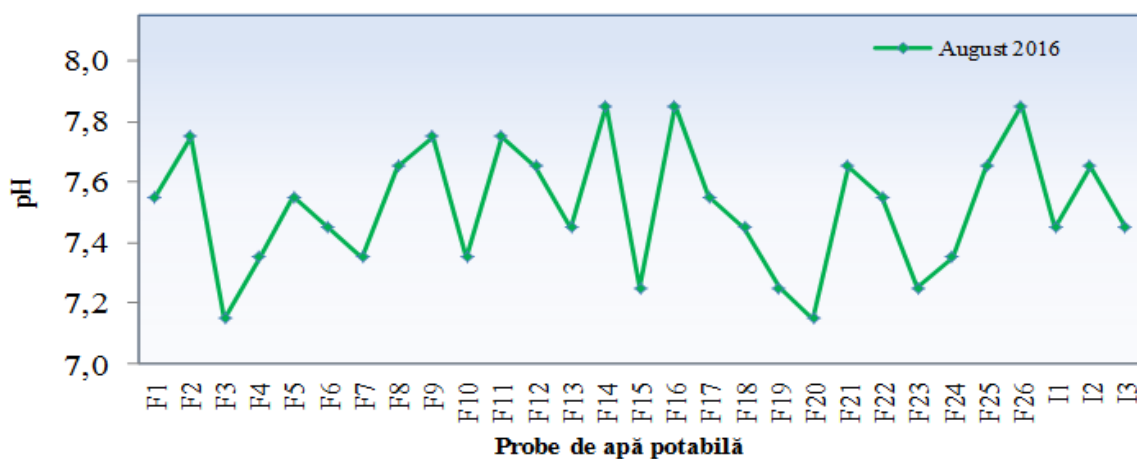
## **CAPITOLUL V - Calitatea apei în municipiul Mediaș**

Evaluarea calității apelor potabile, apelor de fântână (probe cod F1-F26) și apelor de izvor public (probe cod I1-I3) s-a efectuat prin realizarea de analize fizico-chimice, determinându-se indicatori precum pH-ul, conductivitatea electrică (CE), conținutul de total solide dizolvate (TSD), conținutul de metale (Ca, Mg, Na, K, As, Fe, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn), anioni ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ) și conținutul de  $\text{NH}_4^+$ , caracterizându-se totodată calitatea apelor prin determinarea durității totale, alcalinității totale, conținutului de  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ , rezidului filtrabil uscat la  $105^\circ\text{C}$  și consumului chimic de oxigen. Rezultatele analizelor electrochimice pentru probele de apă potabilă prelevate în cele trei campanii de prelevare (martie, 2014, august, 2014 și

august 2016) prezintă valori ale pH-ului cuprinse între 7,0-8,0, ceea ce indică clasificarea apelor în categoria apelor circumneutrale (*Figura V.1*).



(a)



(b)

**Figura V.1.** Valorile pH-ului pentru probele de apă potabilă prelevate în martie august 2014 (a) și în august 2016 (b)

Rezultatele privind conținutul de metale (As, Cr, Fe, Na, Ni, Zn), nu depășesc valorile maxim admise (CMA) conform legislației românești în vigoare, cu excepția Cd, Pb și Mn. Proba F14 prelevată în luna august, 2014 a înregistrat cea mai ridicată concentrație de Pb, depășind CMA (10  $\mu\text{g/L}$ ) cu 20%. Proba F16 prezintă cea mai mare concentrație de Pb măsurată pentru probele prelevate în august, 2016, iar proba de izvor public I1 are cel mai ridicat nivel de Pb dintre probele de apă prelevate în luna martie, 2014. Rezultatele înregistrate pentru conținutul de As și Cr nu depășesc CMA în niciuna din probele de apă potabilă prelevate din fântâni și izvoare din toate cele trei sesiuni de prelevare (*Tabel V.1*).

Conform legislației românești în vigoare, proba de apă F14 este poluată cu Cd, rezultatele obținute în lunile august din anii 2014 și 2016 depășind CMA de 5,0 mg/L de trei și de patru ori.

Municipiul Mediaș, conform studiilor recente prezintă poluări ale apelor subterane utilizate ca surse de apă potabilă cu  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ , și  $\text{NH}_4^+$  (Roșu et al. 2014, Hoaghia et al., 2013). Rezultatele analizelor pentru probele de apă prelevate în lunile august 2014 și 2016 indică un nivel de poluare cu azot amoniacal destul de semnificativ, concentrațiile maxime obținute fiind de 48 mg/L (proba de apă F11) și respectiv de 38 mg/L (proba de apă F12) (Tabel V.2.).

**Tabel V.1. Valorile maxime, minime, medii, CMA pentru conținutul de As și Cr**  
(Hoaghia et al., 2015c; Hoaghia et al., 2016a )

	Cod probă	Val. max.	Cod probă	Val. min.	Val. medie	Mediana	Deviația Standard	Valoare CMA*
<i>As (μg/L)</i>								
Martie 2014	F16	2,2	F2-F4, F6-F13, F17, F18, I1	**SLCM	0,7	0,4	0,7	10
August 2014	F14	6,7	F1-F4, F6-F13, F17, F18, I1;	SLCM	0,9	0,3	1,5	
August 2016	I3	5,9	F2-F4, F6-F13, F17-F26, I1, I2	SLCM	0,8	0,3	1,4	
<i>Cr (μg/L)</i>								
Martie 2014	I1	7,9	F2-F13, F15- F18, I2	SLCM	1,0	0,5	1,8	50
August 2014	I1	12,0	F8	1,3	4,7	3,9	2,7	
August 2016	F4	10,1	F18	SLCM	3,8	3,4	2,2	

\*CMA conform legislației românești în vigoare (Legea 311, 2014); \*\*SLCM (sub limita de cuantificare a metodelor), = 1,0 μg/L As LCM = 1,0 μg/L Cr)

**Tabel V.2. Descrierea statistică a concentrațiilor de  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  măsurate pentru probele de apă potabilă studiate din municipiul Mediaș în cele trei sesiuni de prelevare** (Hoaghia et al., 2015b; Hoaghia et al., 2015c)

Indicator chimic	Minim	Maxim	Medie	Deviația standard	Mediana	CMA*
$\text{NO}_2^-$ (mg/L)	**SLCM	6,9	1,2	1,2	1,1	0,5
$\text{NO}_3^-$ (mg/L)	SLCM	270	96	60	92	50
$\text{NH}_4^+$ (mg/L)	SLCM	48	5,3	8,4	1,3	0,5

\*CMA conform legislației românești în vigoare (Legea 311, 2014) \*\* SLCM (sub limita de cuantificare a metodei): LCM = 0,06 mg/L  $\text{NO}_2^-$ , 0,33 mg/L  $\text{NO}_3^-$ ; 0,02 mg/L  $\text{NH}_4^+$ .

În ceea ce privește rezultatele analizelor ionilor de  $\text{NO}_2^-$  și de  $\text{NO}_3^-$ , acestea depășesc considerabil CMA de 7 până la 14 ori pentru conținutul de  $\text{NO}_2^-$  și de 5 ori pentru  $\text{NO}_3^-$ . În luna martie valorile maxime obținute sunt de 6,9 mg/L  $\text{NO}_2^-$ , pentru proba de apă F7 și de 250 mg/L  $\text{NO}_3^-$  pentru proba de apă F18 (Hoaghia et al., 2015b). În luna august 2014 proba de apă F17 prezintă cea mai ridicată concentrație de  $\text{NO}_2^-$  (3,25 mg/L), iar proba de apă F10, cea mai ridicată

concentrație de  $\text{NO}_3^-$  (271 mg/L) (Hoaghia et al., 2015c). Rezultatele obținute în luna august 2016 se corelează cu cele obținute în anul precedent al aceleiași luni, proba de apă F17, cu cel mai ridicat nivel de  $\text{NO}_2^-$  (2,88 mg/L) și proba de apă F10, cu cel mai ridicat nivel de  $\text{NO}_3^-$  (211 mg/L). Posibilele surse de poluare cu compuși ai azotului sunt activitățile gospodărești și agricultura. Populația s-a ocupat/se ocupă cu creșterea animalelor, depozitarea deșeurilor fecaliere făcându-se la distanțe foarte mici față de sursa de apă potabilă. De asemenea, plasarea toaletelor uscate și a bazinelor de vidanjarie în imediata vecinătate a sursei de apă poate fi o altă sursă de  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  și  $\text{NH}_4^+$ .

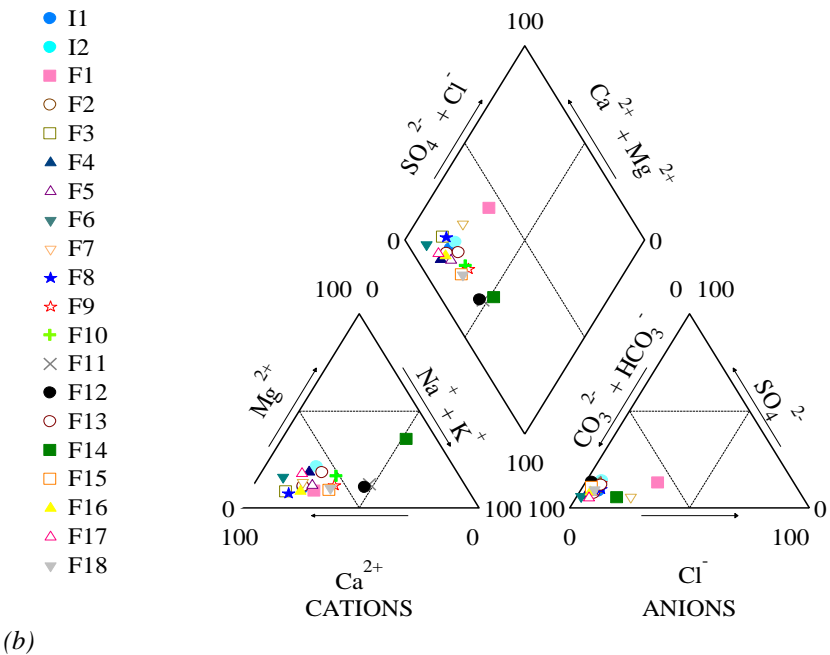
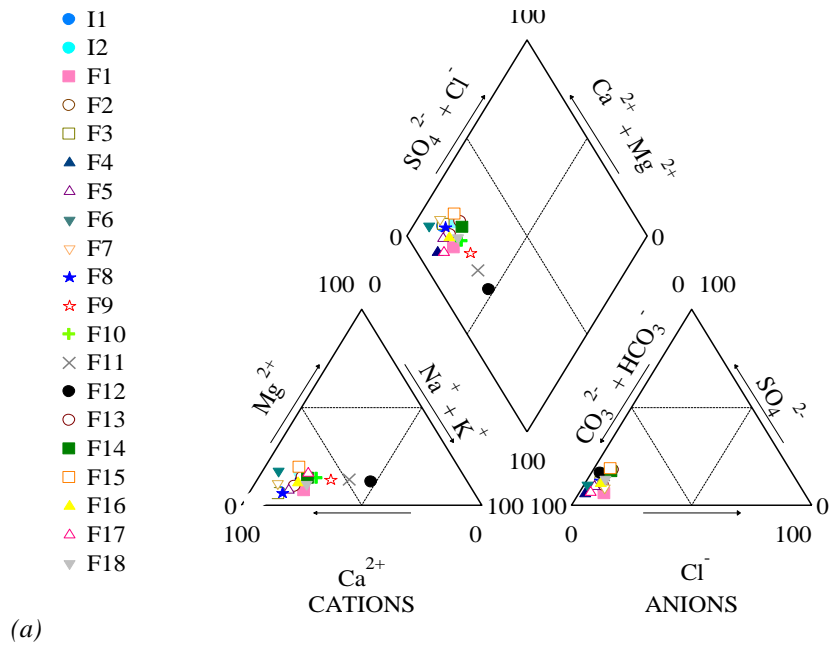
În studiul curent, conținutul de  $\text{SO}_4^{2-}$  variază între 30 – 250 mg/L în luna martie (Hoaghia et al., 2015b), 2014, între 51 – 200 mg/L în luna august, 2014 (Hoaghia et al. 2015c) și între 4,01 – 210 mg/L în ultima campanie de prelevare din august, 2016, iar conținutul de  $\text{Cl}^-$  și de  $\text{F}^-$ , nu depășește CMA de 250 mg/L  $\text{Cl}^-$  și de 1,5 mg/L  $\text{F}^-$  pentru probele de apă, conform Hoaghia et al. (2015a.). Valorile durității totale depășeșc valoarea de 5°d pentru toate probele de apă; CMA pentru CCO-Mn este depășită în toate cele trei sesiuni de prelevare, valoarea maximă obținută fiind de 33 mgO<sub>2</sub>/L (Tabel V.3.).

**Tabel V.3.** Descrierea statistică a valorilor durității totale, alcalinității totale,  $\text{HCO}_3^-$  și CCO-Mn obținute pentru probele de apă potabilă studiate din municipiul Mediaș

	Duritate totală (°d)	$\text{HCO}_3^-$ (mg/L)	Alcalinitate totală (mmol/L)	CCO-Mn (mgO <sub>2</sub> /L)	Reziduu filtrabil uscat la 105°C (mg/L)
<b>Val. min.</b>	15	201	3,3	0,9	0,24
<b>Val. max.</b>	39	592	9,7	33	3,6
<b>Val. medie</b>	27	443	7,3	6,9	1,50
<b>Deviația standard</b>	6,4	80	1,3	7,5	0,67
<b>Mediana</b>	28	451	7,4	4,4	1,4
<b>CMA*</b>	5,0	-	-	5,0	-

\*CMA conform legislației românești în vigoare (Legea 311, 2014);

Tipologia apelor subterane poate fi determinată cu ajutorul diagramelor Piper și Stiff, care se compun prin utilizarea concentrațiilor  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ , Na, Mg, K și a conținutului de  $\text{HCO}_3^-$  și  $\text{CO}_3^{2-}$ . În studiul de față, probele de apă potabilă prelevate din municipiul Mediaș, din primele sesiune de prelevare, martie și august 2014 se clasifică în clasa de apă Ca- $\text{HCO}_3^-$ , două dintre probele de apă, F11 și F12 având tendințe spre Na- $\text{HCO}_3^-$  (Figura V.2.a) și b)) (Hoaghia et al., 2015b).



**Figura V.2.** Diagrama Piper - tipologia apelor potabile studiate martie (a), august (b) 2014 (Hoaghia et al., 2015b)

În sezonul estival al anului 2016, 76% din probele de apă se încadrează în categoria apelor  $\text{Ca-HCO}_3^-$ , restul de 17% se încadrează în categoria apelor  $\text{Na-HCO}_3^-$  (Figura V.3.). Trei procente din probe se clasifică în ape de tip  $\text{Na-K-HCO}_3^-$ , având cele mai ridicate concentrații de Na și K.



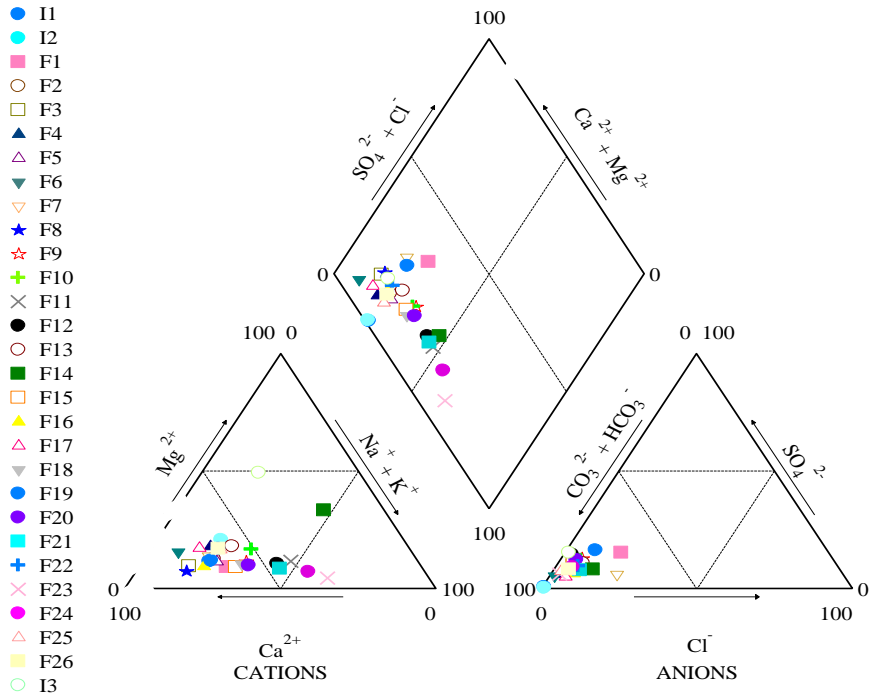


Figura V.3. Diagrama Piper - tipologia apelor potabile studiate ,august 2016

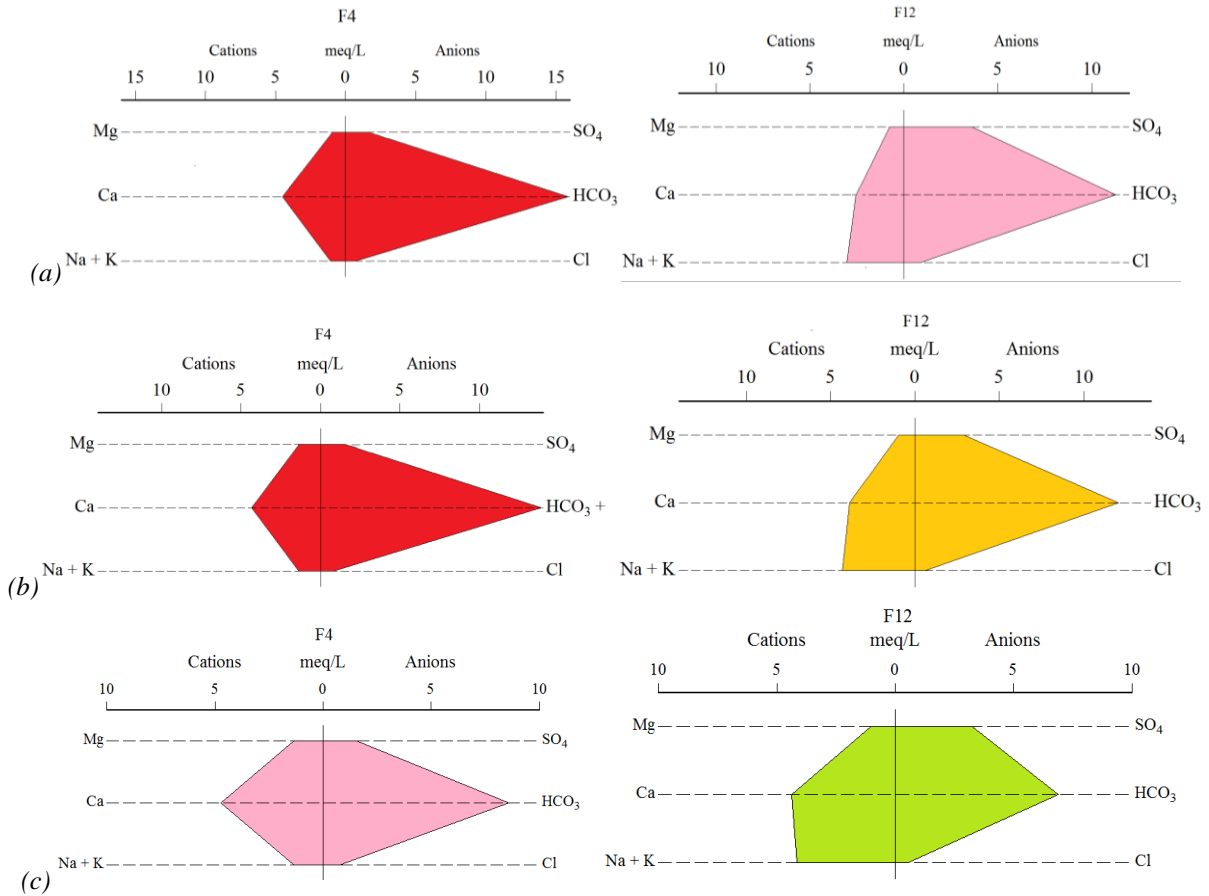


Figura V.4. Diagrame Stiff - tipologia probele F4 și F12 prelevate în martie 2014 (a), august 2014 (b) și august 2016 (c)

Cu ajutorul diagramelor Stiff se poate observa clar conținutul predominant de  $\text{HCO}_3^-$ , ceea ce indică tipologia apelor studiate; exemplul sunt probele F4 și F12, care în toate cele trei sezoane de prelevare sunt caracterizate de tipologia  $\text{HCO}_3^-$  (Figura V.4. a), b) și c)).

În ceea ce privește rezultatele obținute pentru gradul de contaminare,  $CD$  în toate cele trei sezoane de recoltare nu s-au obținut valori mai mari de valoarea critică ( $CD = 1$ ), ceea ce semnifică nepoluarea probelor de apă potabilă cu metalele grele studiate. Intervalul de încadrare al rezultatelor este -8,75 și -2,11 (Figura V.5.).

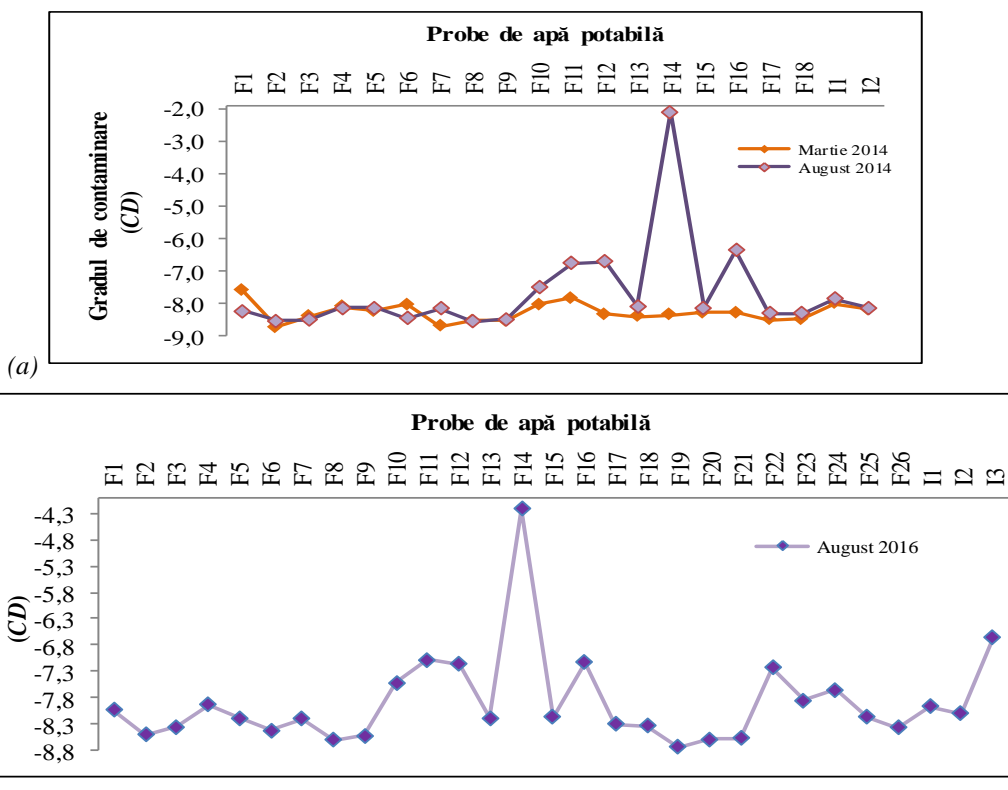


Figura V.5. Variația indicelui de contaminare ( $CD$ ) calculat pentru probele de apă potabilă analizate

Rezultatele  $HPI$  se încadrează sub valoarea critică de 100, cu excepția probei F14, care datorită concentrației ridicate de Cd, depășesc valoarea de 100 în sezoanele estivale (august 2014 și august 2016). În luna martie, 2014 intervalul în care se încadrează valorile  $HPI$  este 1,45-12,10, cu valoarea maximă obținută pentru proba de apă F4 și valoarea minimă pentru F7 (Figura V.6.). Rezultatele  $HEI$  nu depășesc nivelul de poluare ridicat ( $HEI > 80$ ), valorile înregistrate fiind chiar mai mici decât nivelul de poluare scăzut ( $HEI < 40$ ). Cea mai ridicată valoare s-a obținut pentru proba de apă F14, în cele două sezoane estivale, valoarea cea mai ridicată obținută și pentru  $HPI$  pentru aceeași probă de apă, ceea ce indică o corelație între valorile celor doi indici și certitudinea nivelului de poluare pentru proba F14.

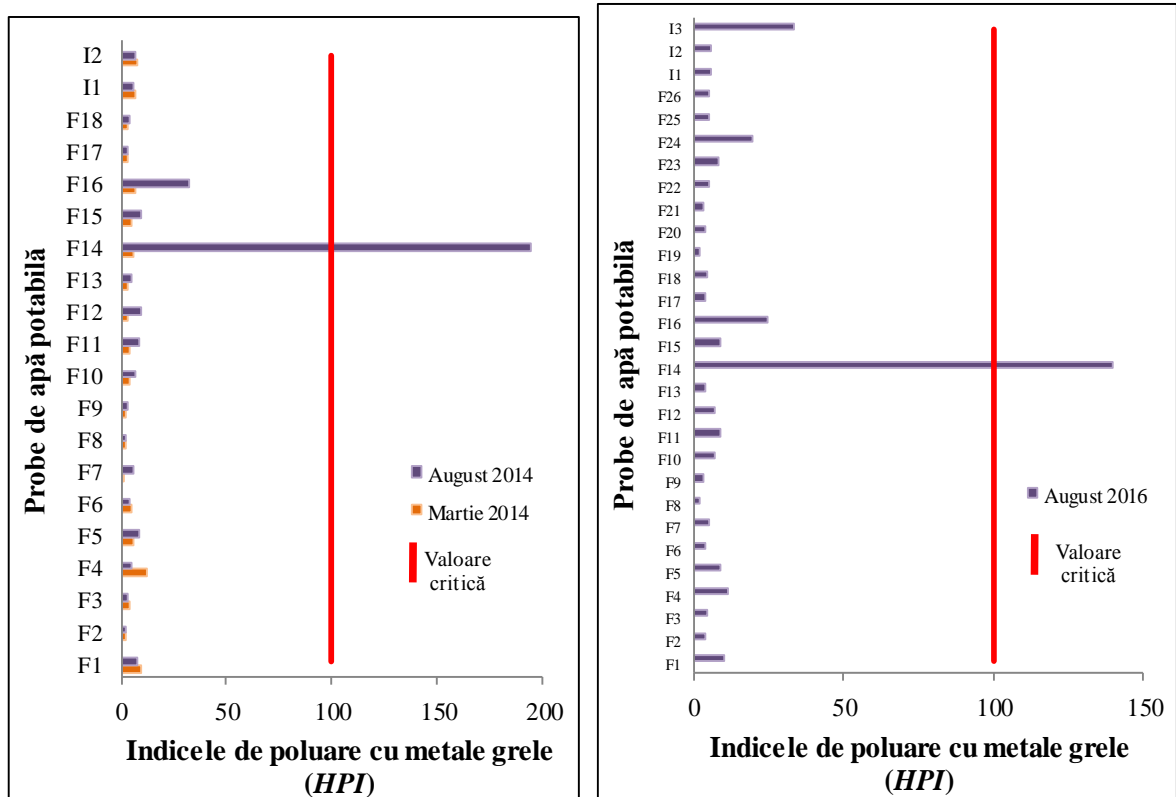


Figura V.6. Indicele de poluare cu metale (HPI) calculat pentru probele de apă potabilă

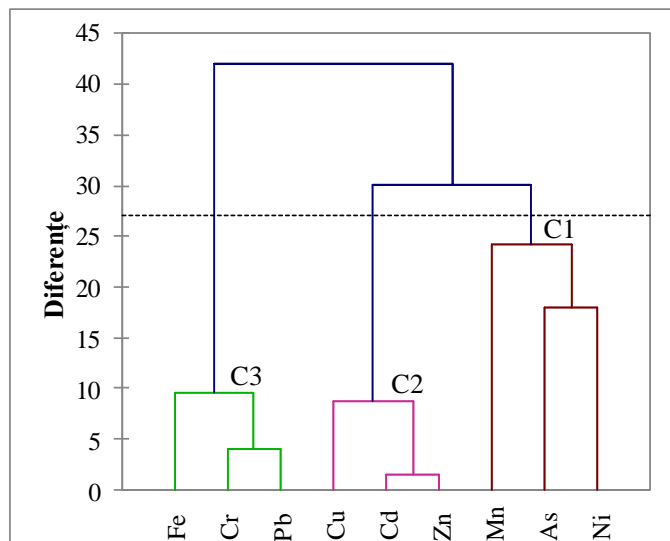
Pentru stabilirea corelațiilor existente între conținutul de metale și indicii de poluare cu metale s-au utilizat matricea de corelare și analiza cluster. Conform matricei de corelare, în mare, 2014 se pot observa corelații semnificative între: Cd-Cu, Cr-Fe, Cr-Pb, Cu-Zn, respectiv între Cd-HPI, Cr-CD, Cr-HEI, Cu-CD, Fe-CD, Zn-HPI, Pb-CD și Pb-HEI (Tabel V.10.).

Tabel V.10. Matricea corelației Pearson pentru conținutul metalelor studiate și valorile indicilor de poluare cu metale pentru probele recoltate în martie, 2014 (n=20)

Varb.	As	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Fe	Zn	Pb	CD	HPI	HEI
As	*1	-0,148	0,182	0,237	-0,200	0,053	0,126	-0,194	0,153	0,226	0,408	0,250
Cd	-0,148	1	0,088	<b>0,611</b>	0,034	0,127	-0,240	<b>0,924</b>	-0,119	0,189	<b>0,725</b>	0,186
Cr	0,182	-0,088	1	0,130	-0,198	-0,136	<b>0,489</b>	-0,145	<b>0,786</b>	<b>0,447</b>	0,319	<b>0,455</b>
Cu	0,237	<b>0,611</b>	0,130	1	-0,063	0,017	0,328	<b>0,662</b>	0,255	<b>0,569</b>	<b>0,743</b>	<b>0,572</b>
Mn	-0,200	0,034	0,198	-0,063	1	-0,183	-0,088	0,010	-0,253	0,358	0,014	0,351
Ni	0,053	0,127	0,136	0,017	-0,183	1	0,140	0,106	-0,256	0,181	0,211	0,190
Fe	0,126	-0,240	<b>0,489</b>	0,328	-0,088	0,140	1	-0,243	<b>0,646</b>	<b>0,750</b>	0,212	<b>0,743</b>
Zn	-0,194	<b>0,924</b>	0,145	<b>0,662</b>	0,010	0,106	-0,243	1	-0,152	0,146	<b>0,617</b>	0,143
Pb	0,153	-0,119	<b>0,786</b>	0,255	-0,253	-0,256	<b>0,646</b>	-0,152	1	<b>0,494</b>	0,322	<b>0,489</b>
CD	0,226	0,189	<b>0,447</b>	<b>0,569</b>	0,358	0,181	<b>0,750</b>	0,146	<b>0,494</b>	1	<b>0,653</b>	<b>0,998</b>
HPI	0,408	<b>0,725</b>	0,319	<b>0,743</b>	0,014	0,211	0,212	<b>0,617</b>	0,322	<b>0,653</b>	1	<b>0,660</b>
HEI	0,250	0,186	<b>0,455</b>	<b>0,572</b>	0,351	0,190	<b>0,743</b>	0,143	<b>0,489</b>	<b>0,998</b>	<b>0,660</b>	1

\*Valorile boldate sunt diferite de 0 cu un nivel alpha semnificativ = 0,05

Metoda clusterului de acumulare grupează indicatorii chimici în funcție de similarități, astfel încât în luna martie, 2014 există trei cluster de acumulare: *C1* – alcătuit din Mn, As și Ni, *C2* – alcătuit din Cu, Cd și Zn și *C3* – format din Fe, Cr și Pb (*Figura V.7.*)



*Figura V.7. Cluster de acumulare pentru conținutul de metale (martie, 2014)*

Pentru cel de-al doilea set de probe de apă, conform matricii de corelații există următoarele corelații semnificative între conținutul de metale: As-Cd, As-Ni, As-Pb, Cd-Ni, Cd-Pb, Cr-Fe, Cu-Mn, Cu-Zn, Mn-Cu, Mn-Zn, Ni-As, Ni-Cd. Cei trei indicatori de poluare cu metale se corelează pozitiv cu metalele grele, astfel: *CD* cu As, Cd, Cu, Ni Zn și Pb, *HPI* se corelează cu As, Cd, Ni și Pb, iar *HEI* se corelează cu As, Cd, Cu, Ni, Zn și Pb (*Tabel V.11.*).

*Tabel V.11. Matricea corelației Pearson pentru metale studiate și valorile indicilor de poluare cu metale pentru probele recoltate în august, 2014 (n=20)*

Varb.	As	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Fe	Zn	Pb	CD	HPI	HEI
As	<b>1</b>	<b>0,898</b>	0,029	0,258	-0,055	<b>0,664</b>	0,047	0,294	<b>0,836</b>	<b>0,862</b>	<b>0,929</b>	<b>0,862</b>
Cd	<b>0,898</b>	<b>1</b>	0,110	0,239	-0,057	<b>0,728</b>	0,070	0,365	<b>0,742</b>	<b>0,901</b>	<b>0,990</b>	<b>0,901</b>
Cr	0,029	0,110	<b>1</b>	0,257	0,016	0,033	<b>0,616</b>	-0,039	0,122	0,176	0,117	0,176
Cu	0,258	0,239	0,257	<b>1</b>	<b>0,552</b>	0,105	-0,061	<b>0,718</b>	0,101	<b>0,450</b>	0,255	<b>0,450</b>
Mn	-0,055	-0,057	0,016	<b>0,552</b>	<b>1</b>	-0,187	-0,284	<b>0,533</b>	0,127	0,342	0,013	0,342
Ni	<b>0,664</b>	<b>0,728</b>	0,033	0,105	-0,187	<b>1</b>	0,058	0,112	0,371	<b>0,575</b>	<b>0,695</b>	<b>0,575</b>
Fe	0,047	0,070	<b>0,616</b>	-0,061	-0,284	0,058	<b>1</b>	-0,308	-0,012	0,008	0,050	0,008
Zn	0,294	0,365	-0,039	<b>0,718</b>	<b>0,533</b>	0,112	-0,308	<b>1</b>	0,231	<b>0,539</b>	0,376	<b>0,539</b>
Pb	<b>0,836</b>	<b>0,742</b>	0,122	0,101	0,127	0,371	-0,012	0,231	<b>1</b>	<b>0,833</b>	<b>0,822</b>	<b>0,833</b>
CD	<b>0,862</b>	<b>0,901</b>	0,176	<b>0,450</b>	0,342	<b>0,575</b>	0,008	<b>0,539</b>	<b>0,833</b>	<b>1</b>	<b>0,939</b>	<b>1,000</b>
HPI	<b>0,929</b>	<b>0,990</b>	0,117	0,255	0,013	<b>0,695</b>	0,050	0,376	<b>0,822</b>	<b>0,939</b>	<b>1</b>	<b>0,939</b>
HEI	<b>0,862</b>	<b>0,901</b>	0,176	<b>0,450</b>	0,342	<b>0,575</b>	0,008	<b>0,539</b>	<b>0,833</b>	<b>1,000</b>	<b>0,939</b>	<b>1</b>

\*Valorile boldate sunt diferite de 0 cu un nivel alpha semnificativ = 0,05

În luna august, 2014 conform reprezentărilor cluster metalele se grupează similar primului set de probe din martie, 2014, în trei grupuri: C1 – alcătuit din Ni, Pb, As și Cd, C2 – format din Cr și Fe și C3 – format din Mn, Cu și Zn (Figura V.8.).

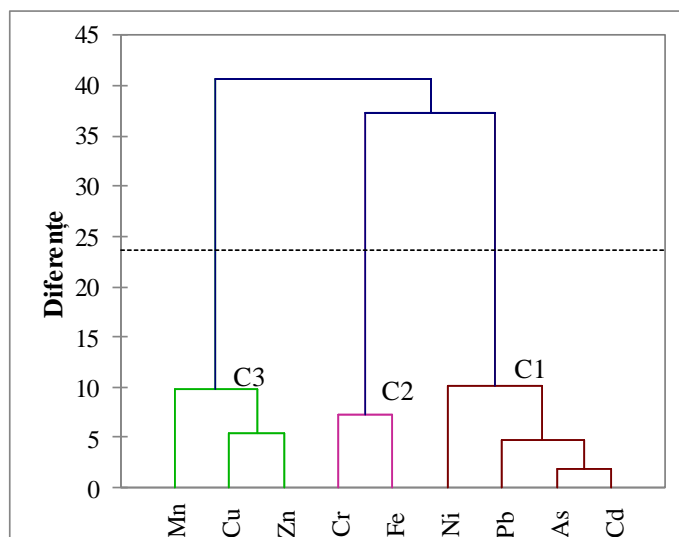


Figura V.8. Cluster de acumulare pentru conținutul de metale (august, 2014)

Rezultatele obținute conținutului de metale grele și indicatorilor de poluare cu metale prezintă corelații semnificative, în august 2016, și anume: As se corelează cu Cd, Ni și Pb, Cd se corelează cu Ni și Zn, Cr se corelează cu Fe, Mn cu Zn, Ni cu Fe. Indicatorii de poluare cu metale se corelează astfel: CD cu As, CD, Mn, Ni și Zn, HPI cu As, Cd, Ni și Zn, iar HEI se corelează cu As, Cd, Ni și Zn (Tabel V.12.)

Tabel V.12. Matricea corelației Pearson pentru conținutul metalelor studiate și valorile indicilor de poluare cu metale pentru probele recoltate în august, 2016 (n=29)

Varb.	As	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Fe	Zn	Pb	CD	HPI	HEI
As	1	<b>0,628</b>	0,174	0,007	-0,058	<b>0,461</b>	0,351	0,362	<b>0,410</b>	<b>0,719</b>	<b>0,750</b>	<b>0,746</b>
Cd	<b>0,628</b>	1	0,141	0,023	-0,019	<b>0,430</b>	0,121	<b>0,679</b>	-0,018	<b>0,817</b>	<b>0,974</b>	<b>0,834</b>
Cr	0,174	0,141	1	0,187	-0,205	0,089	<b>0,507</b>	-0,129	0,053	0,140	0,158	0,177
Cu	0,007	0,023	0,187	1	-0,007	-0,201	-0,137	0,013	0,146	0,135	0,048	0,147
Mn	-0,058	-0,019	-0,205	-0,007	1	-0,014	-0,104	<b>0,554</b>	-0,048	<b>0,368</b>	0,011	0,363
Ni	<b>0,461</b>	<b>0,430</b>	0,089	-0,201	-0,014	1	<b>0,370</b>	0,188	-0,074	<b>0,500</b>	<b>0,449</b>	<b>0,431</b>
Fe	0,351	0,121	<b>0,507</b>	-0,137	-0,104	<b>0,370</b>	1	-0,096	0,130	0,222	0,177	0,259
Zn	0,362	<b>0,679</b>	-0,129	0,013	<b>0,554</b>	0,188	-0,096	1	-0,126	<b>0,729</b>	<b>0,659</b>	<b>0,741</b>
Pb	<b>0,410</b>	-0,018	0,053	0,146	-0,048	-0,074	0,130	-0,126	1	0,275	0,187	0,292
CD	<b>0,719</b>	<b>0,817</b>	0,140	0,135	<b>0,368</b>	<b>0,500</b>	0,222	<b>0,729</b>	0,275	1	<b>0,888</b>	<b>0,980</b>
HPI	<b>0,750</b>	<b>0,974</b>	0,158	0,048	0,011	<b>0,449</b>	0,177	<b>0,659</b>	0,187	<b>0,888</b>	1	<b>0,907</b>
HEI	<b>0,746</b>	<b>0,834</b>	0,177	0,147	0,363	<b>0,431</b>	0,259	<b>0,741</b>	0,292	<b>0,980</b>	<b>0,907</b>	1

\*Valorile boldate sunt diferite de 0 cu un nivel alpha semnificativ = 0,05

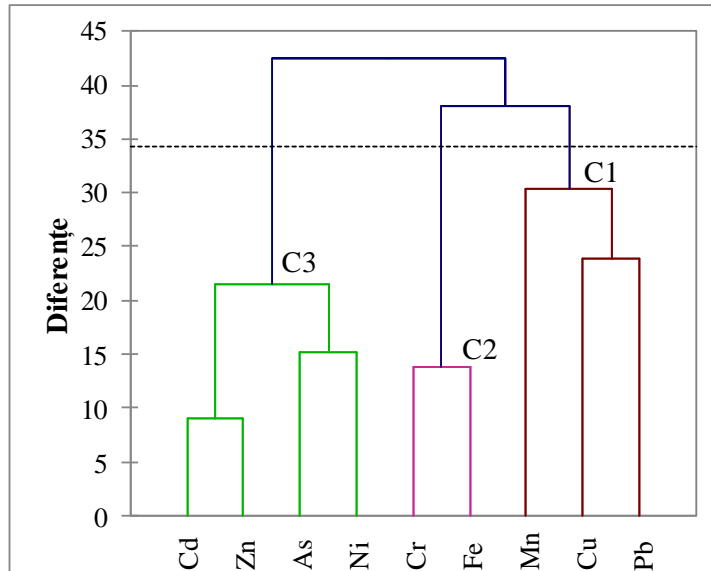


Figura V.9. Cluster de acumulare pentru conținutul de metale (august, 2016)

Clusterelor de aglomerare pentru probe de apă potabilă prelevate în august, 2016 sunt în număr de trei: C1 – alcătuit din Mn, Cu și Pb, C2 – alcătuit din Cr și Fe, iar clusterul numărul trei, C3 – este format din Cd, Zn, As și Ni (Figura V.9.).

Pentru calculul *WQI* s-au utilizat indicatorii chimici: pH, CE, alcalinitatea totală, duritatea totală, TSD, Ca, Mg, Fe, F<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> și SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Majoritatea rezultatelor *WQI* depășesc valoarea critică de 100, caracterizând probele de apă potabilă aferente în ape care *nu sunt recomandate pentru băut*. În luna martie, 2014 valorile de încadrare ale *WQI* sunt 67 - 166, valoarea minimă fiindu-i atribuită probei de apă F12, iar valoarea maximă probei de apă F15 (Figura V.10.).

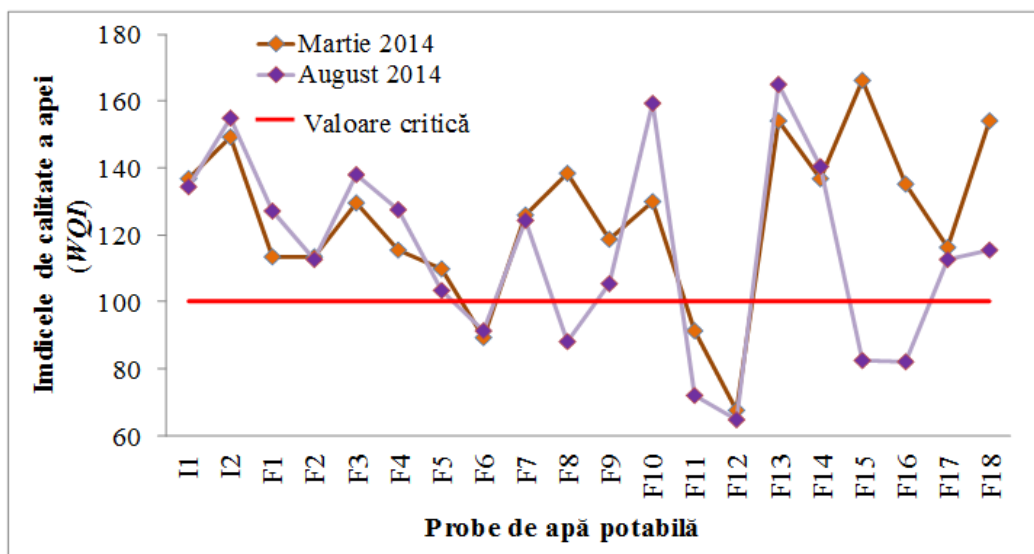


Figura V.10. Variația valorilor indicelui de calitate a apei (*WQI*) pentru probele de apă potabilă prelevate în anul 2014 (Martie și August)

În august 2014, valoarea minimă este de 65, obținută pentru proba de apă F12, iar maxima de 165, caracterizează proba F13. Se poate observa corelația între rezultatele *WQI* pentru proba F12, ceea ce atestă faptul că apa are o *de calitate slabă*.

Un procent de 95% din probele de apă potabilă prelevate în martie 2014 se încadrează în categoria *ape nerecomandate pentru băut*, restul de 5% fiind reprezentat de *ape potabile cu o calitate foarte slabă*. În luna august, 2014, situația este aproape similară, 70% reprezintă apa potabilă *nerecomandată pentru băut*, 20% sunt ape cu o *calitate foarte slabă*, iar restul probelor de 10% este reprezentat de *apă potabilă o calitate slabă* (Figura V.11).

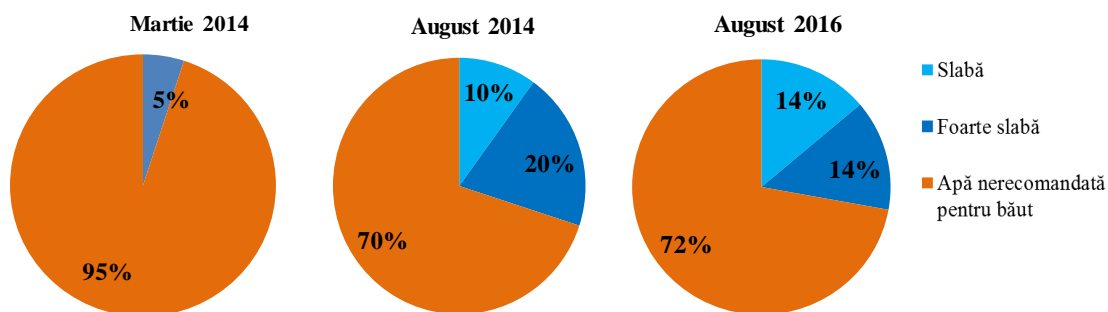


Figura V.11. Clasificarea apelor potabile în funcție de calitatea dată de rezultatele calculului indicelui de calitate a apei (*WQI*)

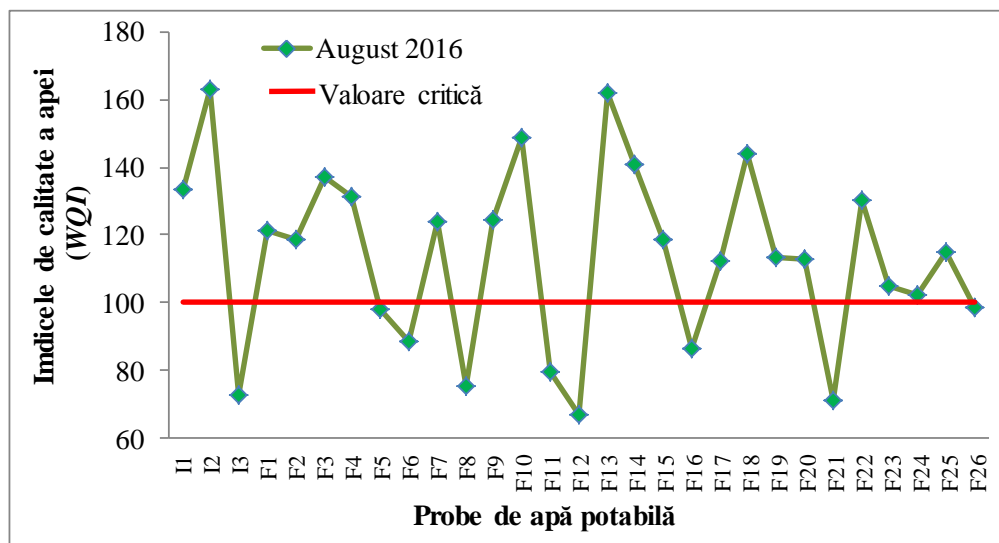
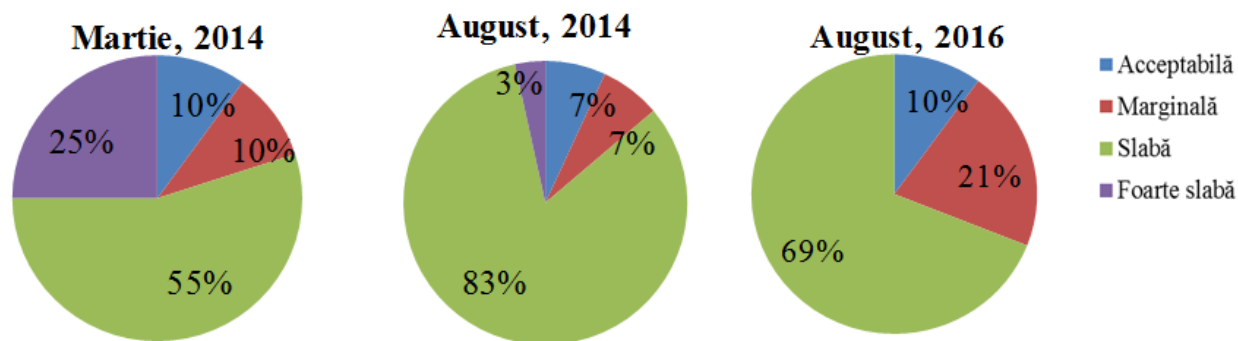


Figura V.12. Variația valorilor indicelui de calitate a apei (*WQI*) pentru probele de apă potabilă prelevate în anul 2016 (August)

Pentru campania august 2016, valorile de încadrare ale *WQI* sunt 67 - 163, (Figura V.12.). Valorile foarte ridicate ale *WQI* sunt date de conținutul de  $\text{NO}_3^-$  și valoarea  $D_T$ , care depășesc CMA de două până la patru ori pentru  $\text{NO}_3^-$ .

Rezultatele *DWQI* indică o calitate slabă pentru majoritatea probelor de apă prelevate în toate cele trei campanii de prelevare. În sezonul ploios, martie, 2014, un procent de 55% din probele de apă este clasificat în categoria *ape potabile cu calitate slabă*, 25% este reprezentat de probele caracterizate de o *calitate foarte slabă* (Figura V.13.).



**Figura V.13.** Calitate apelor potabile, conform rezultatelor calcului *DWQI*

În sezonul estival, 2014, 83% din probele de apă potabilă se încadrează în *ape potabile cu o calitate slabă*, 7% din probe se caracterizează cu o *calitate acceptabilă*, 7% cu o *calitate marginală*, iar restul probelor de 3% prezintă o *calitate foarte slabă*. Probele de apă potabilă prelevate în luna august 2016 se încadrează în două clase de calitate, *slabă* și *marginală*.

În cadrul prezentei teze de doctorat s-au calculat cei trei indici de evaluare a riscului, și anume aportul cronic zilnic-*CDI*, coeficientul de hazard- *HQ* și indicele de hazard- *HI* pentru conținutul de  $\text{NO}_2^-$  și de  $\text{NO}_3^-$ . Cei doi indicatori chimici au depășit, în majoritatea probelor de apă potabilă, valorile CMA de două până la patru ori (valorile CMA stabilite de legislația în vigoare). Conform studiilor, apa potabilă din municipiul Mediaș prezintă valori ale *CDI* pentru  $\text{NO}_2^-$  cuprinse între 0,003 mg/kg/zi și 0,029 mg/kg/zi, iar pentru  $\text{NO}_3^-$  între 0,701 mg/kg/zi și 3,378 mg/kg/zi (Hoaghia et al., 2016b).

În studiul curent aportul cronic zilnic, *CDI*, variază în luna martie 2014 între 0,00 mg/kg/zi – 0,213 mg/kg/zi pentru conținutul de  $\text{NO}_2^-$  și între 0,74 mg/kg/zi – 7,75 mg/kg/zi pentru conținutul de  $\text{NO}_3^-$ . Pentru probele de apă potabilă prelevate în cele două sezoane estivale ale anilor, 2014 și 2016, *CDI* variază între 0,00– 0,10 mg/kg/zi, respectiv între 0,001– 0,637 mg/kg/zi pentru conținutul de  $\text{NO}_2^-$ . Iar în ceea ce privește *CDI* calculat pentru concentrațiile de  $\text{NO}_3^-$ , acesta variază între 0,95–8,34 mg/kg/zi în luna august, 2014 și între 0,003 – 6,492 mg/kg/zi pentru probele de apă potabilă recoltate în ultima sesiune de prelevare din luna august, 2016.



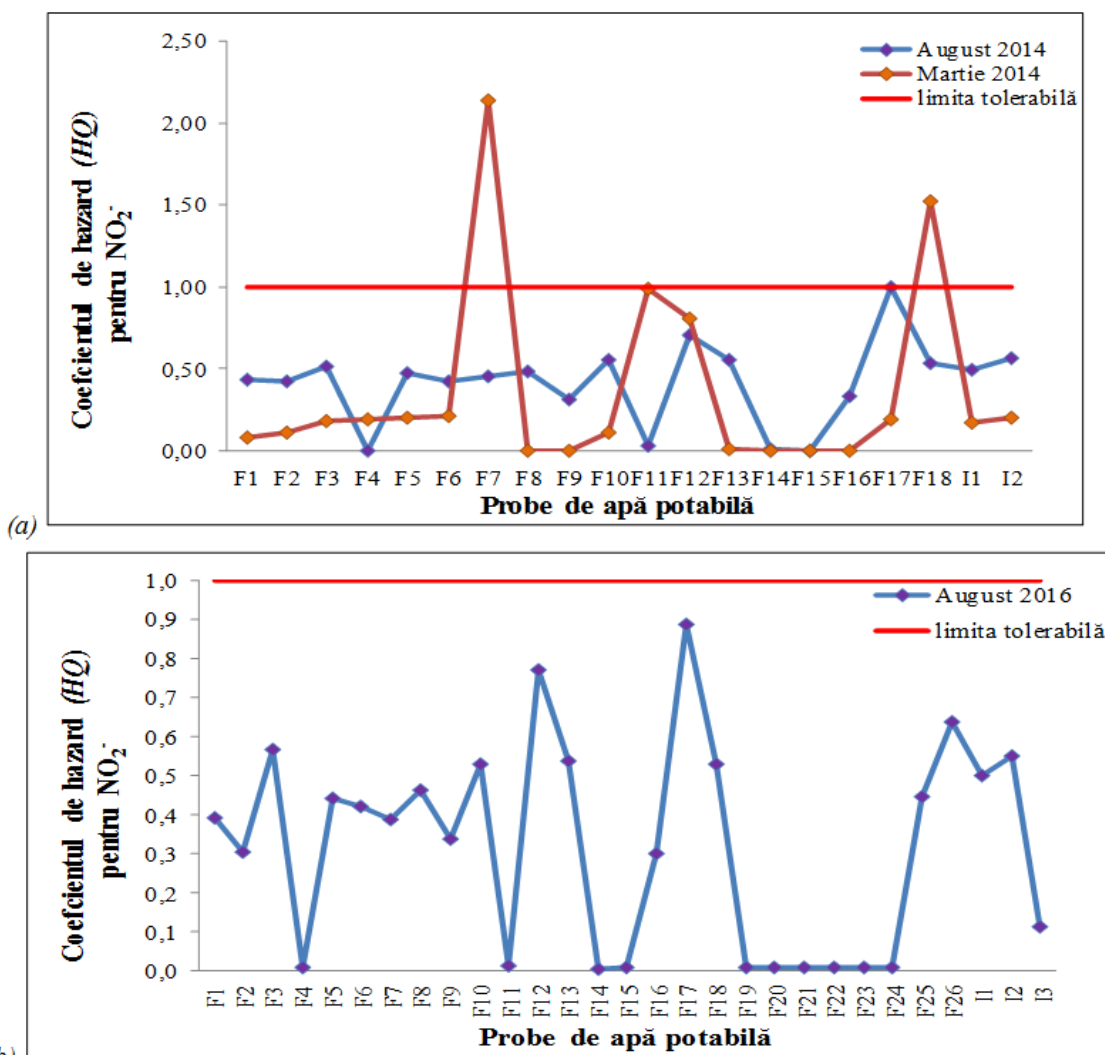


Figura V.14. Variația valorilor  $HQ$  calculat pentru  $NO_2^-$  în martie și august, 2014(a) și august, 2016 (b)

Coeficientul de hazard, pentru cei doi indicatori chimici ( $NO_2^-$  și  $NO_3^-$ ) depășește valoarea critică de unu ( $HQ > 1,0$ ), ceea ce indică existența unui *risc potențial la poluarea* cu compuși ai azotului. În primul sezon de prelevare,  $HQ$  calculat pentru  $NO_2^-$  variază între valorile de 0,00 – 2,12, indicând trei depășiri ale valorii extreme  $HQ$ , ceea ce semnifică posibilitatea apariția riscului non-carcinogenic la compuși ai azotului. În luna august, 2014,  $HQ$  variază între 0,003 – 1,00 pentru  $NO_2^-$ , (Figura V.14.(a)). Scorurile  $HQ$  calculate pentru probele de apă potabilă prelevate în sezonul estival, 2016 se încadrează în intervalul 0,006 – 0,89 (Figura V.14.(b)), ceea ce semnifică lipsa riscului non-carginogenic la compuși ai azotului.

În ceea ce privește scorurile  $HQ$  calculate pentru conținutul de  $NO_3^-$ , acestea variază între 0,15 – 4,85, în luna martie 2014, între 0,60 – 5,21, în luna august 2014 și între 0,003 – 4,058 în

luna august 2016. Se observă depășiri ale valorii 1 (unu) în toate cele trei seturi de probe de apă potabilă, datorită concentrațiilor ridicate pentru conținutul de  $\text{NO}_3^-$  (Figura V.15. (a),(b)).

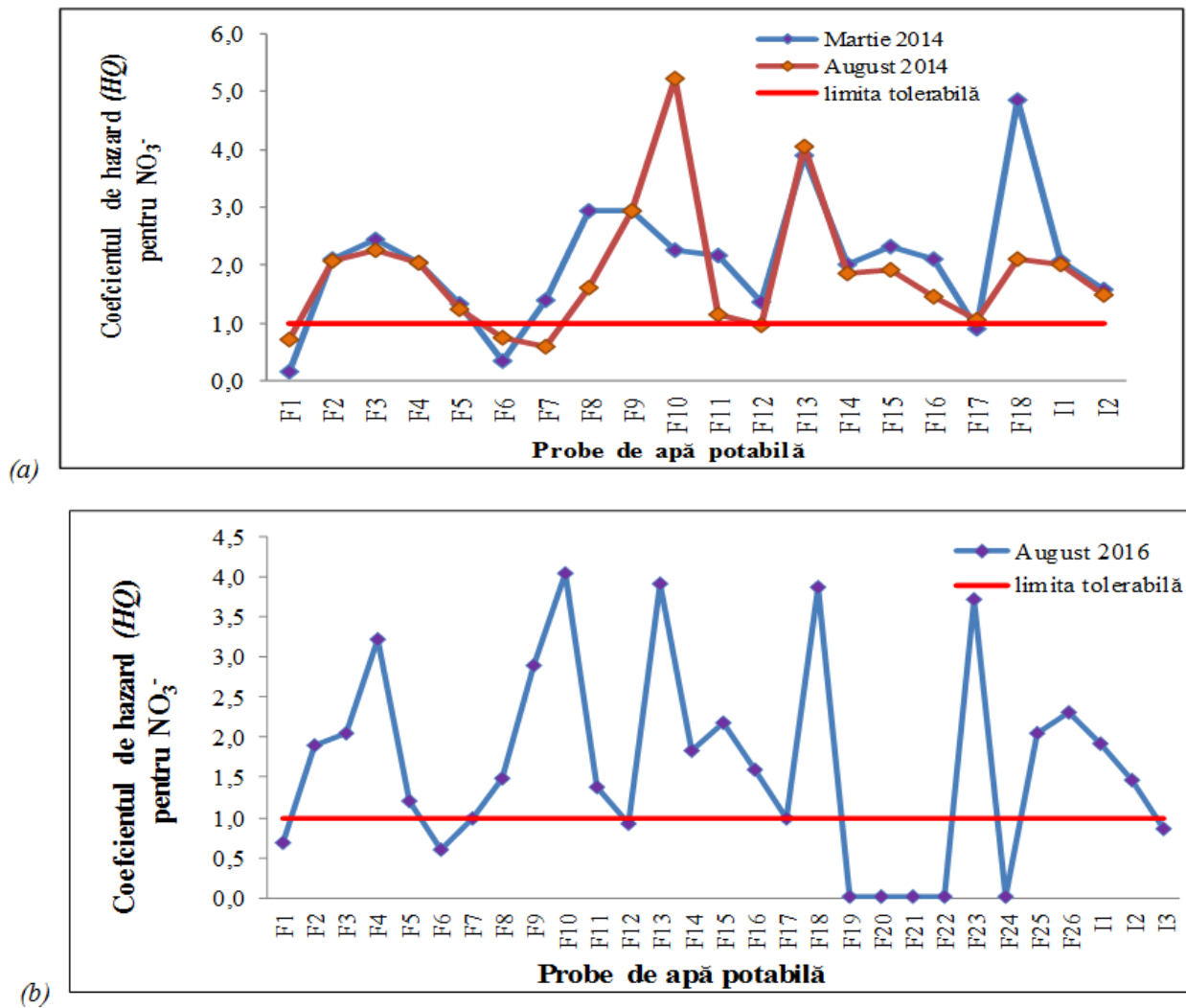


Figura V.15. Variația valorilor HQ pentru  $\text{NO}_3^-$ , martie și august, 2014 (a) și august, 2016 (b)

Un procent de 85% din probele de apă prelevate în lunile martie și august, 2014 poate prezenta un *potențial risc* asupra sănătății la  $\text{NO}_3^-$ , conform depășirii valorii 1 (unu) ( $HQ > 1,0$ ). Iar în luna august, 2016, valori ale  $HQ > 1,0$  s-au obținut pentru un procent de 72%.

Conținutul ridicat de nitrați din apa potabilă poate duce la apariția methemoglobinemiei acută infantilă sau a sindromului "blue baby" la sugari.

## CAPITOLUL VI - CALITATEA SOLULUI ÎN MUNICIPIUL MEDIAȘ. TRANSFERUL METALELOR DIN SOL ÎN VEGETALE

Probele de sol s-au prelevat, pregătit și analizat din punct de vedere chimic conform standardelor de calitate, metodologiile prezentându-se în cadrul *Capitolului IV, Subcapitolele IV.2 și IV.3*. Pentru probele de sol s-au analizat pH-ul, CE și conținutul de ioni ( $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ), care s-au determinat și măsurat din probele de levigat de sol. De asemenea, conținutul de metale din substanța uscată a probelor de sol s-au măsurat ca urmare a extracției în prezența *aqua regia*. S-a determinat conținutul de As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Zn, caracterizându-se astfel calitatea din punct de vedere chimic a probelor de sol recoltate din municipiul Mediaș.

*Tabel VI.1 Date statistice privind conținutul de metale determinate în probele de sol prelevate în cele două sezoane de prelevare (Hoaghia et al., 2016c)*

Parametru chimic	Val. min.	Val. max.	Cod probă	Val. medie	Mediana	Deviația standard	Prag de alertă*
As (mg/kg)	1,0	<b>24</b>	S23	8,0	8,0	1,67	15
Cd (mg/kg)	0,45	<b>10,2</b>	S22	2,2	1,71	1,30	3
Co (mg/kg)	4,57	10,2	S19	6,71	6,55	0,30	30
Cr (mg/kg)	12,0	63	S7	27	25	0,23	100
Cu (mg/kg)	15	<b>142</b>	S26	40	31	7,17	100
Fe (mg/kg)	1112	20412	S21	12083	12621	66,4	-
Mn (mg/kg)	154	854	S26	505	504	48,2	1500
Ni (mg/kg)	1,22	32	S2	21	22	2,07	75
Pb (mg/kg)	14	<b>174</b>	S29	75	74	6,62	50
Zn (mg/kg)	33	241	S26	140	138	6,36	300

\*Prag de alertă/tip de folosință sensibil, conform Ord. 756, 1997; valorile în bold semnifică depășirea pragului de alertă

Probele de sol prelevate în vara anului 2014 sunt caracterizate de un conținut ridicat de metale, conținutul de Cd și de Pb depășind pragurile de alertă (3 mg/kg Cd, 50 mg/kg Pb) (Hoaghia et al., 2016c). Un procent de 80% din probele de sol depășesc pragul de alertă al conținutului de Pb de până la 2 ori, iar 15% din probe depășesc pragul de intervenție (*Tabel VI.1.*).

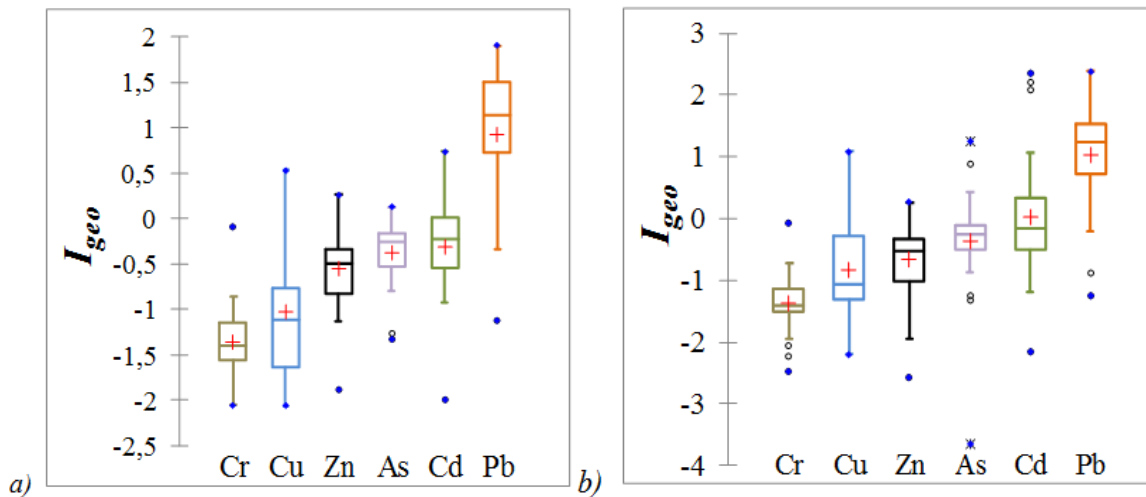
Conținutul de As variază între 3,98 – 10,9 mg/kg. Valoarea normală pentru As este depășită în cazul a 90% din probe. Pragurile de alertă pentru conținutul de Cr, Cu, Mn, Ni și Zn (100 mg/kg, Cr și Cu, 300 mg/kg Zn) nu sunt depășite, valorile concentrațiilor metalelor variind între 16 – 63 mg/kg Cr, 16-97 mg/kg Cu, 350 – 680 mg/kg Mn, 16 – 32 mg/kg Ni și 54 – 540

mg/kg Zn. În schimb, pragul de intervenție (100 mg/kg) pentru Pb este depășit de două ori, valoarea maximă fiind de 125 mg/kg.

În ceea ce privește conținutul de ioni prezenți în sol doar  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  și  $\text{F}^-$  sunt reglementate legislativ prin *Ordinul 756 din 1997*, pentru care rezultatele probelor de sol prelevate în ambele campanii de prelevare nu prezintă depășiri ale valorilor de prag de alertă.

Indicelui de geoacumulare ( $I_{geo}$ ) s-a calculat pentru conținutul de Cr, Cu, Zn, As, Cd și Pb. Se observă cele mai ridicate valori obținute pentru Cd, Cu și Pb, acestea fiind justificate de cele mai ridicate concentrații de Cd, Cu și de Pb. Conform scorurilor  $I_{geo}$ , 5% din probe sunt *nepoluare spre poluate moderat* cu Cr, 30% din probe sunt nepoluare spre poluate moderat cu Cu, 45% sunt moderat poluate cu Cu, iar restul de 20% prezintă poluare de la moderat spre puternic.

În cel de-al doilea sezon de prelevare, conform scorului  $I_{geo}$ , probele de sol prezintă *nepoluare* cu Cr pentru doar 10% din probe; 79% prezintă *nepoluare spre poluare moderată*, 7% prezintă *poluare moderată* cu Cr, iar restul de 4% prezintă o *poluare puternică* cu Cr (Figura VI.1.).



**Figura VI.1.** Indicele de geoacumulare ( $I_{geo}$ ) calculat pentru probele de sol recoltate în august, 2014 (a) și 2016 (b)

În funcție de metoda factorului de contaminare ( $C_f$ ) aplicată probelor de sol analizate în acest studiu, probele de sol sunt clasificate în patru clase de poluare, respectiv în soluri cu *grad de poluare scăzut, moderat, considerabil și ridicat*. Valorile  $C_f$  prezintă un caz de *poluare moderată* cu Cd și 25 de cazuri de *poluare moderată* cu Pb, pentru probele prelevate în 2014. În cel de-al doilea sezon de prelevare, 2016, conform rezultatelor  $C_f$ , se observă un *grad scăzut de*

poluare cu Cr și cu Zn, însă un grad de poluare considerabil cu Cd și Pb și un grad de poluare moderat cu As și Cu (Figura VI.2.).

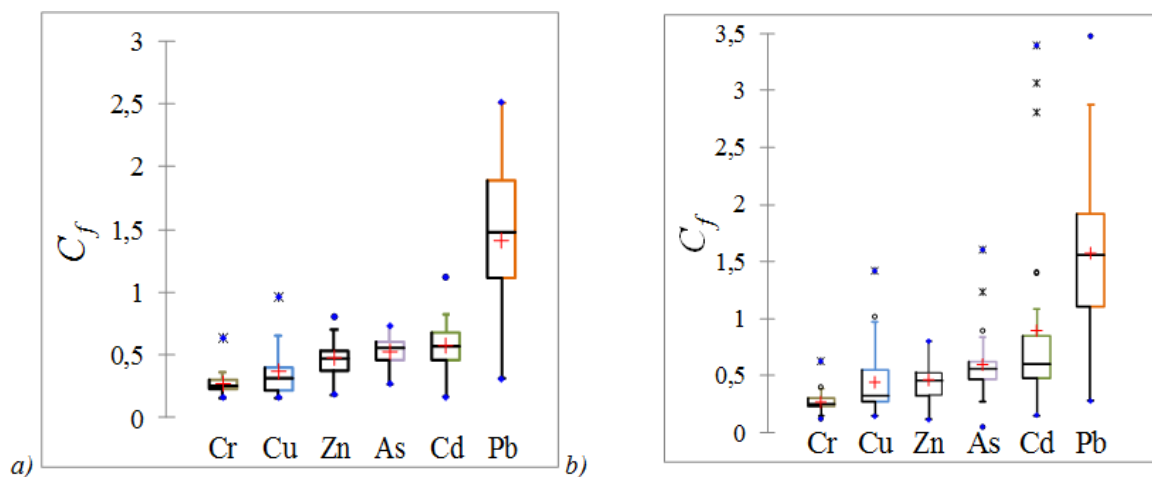


Figura VI.2. Factorul de contaminare ( $C_f$ ) pentru probele de sol recoltate în august, 2014 (a) și 2016(b)

Conform calculului indicelui de poluare,  $PLI$ , în august 2014, nici o probă nu prezintă grad de poluare, valorile  $PLI$  se încadrează în intervalul 0,02 – 0,29, cu media de 0,14. În anul 2016, conform  $PLI$ , nici o probă nu prezintă grad de poluare cu niciun metal din cele studiate (Figura VI.3).

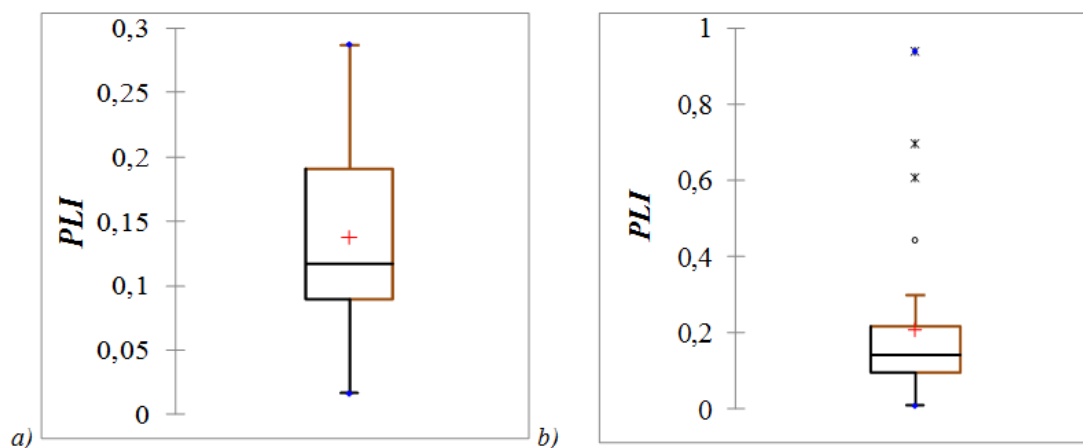


Figura VI.3. Indicele de poluare ( $PLI$ ) calculat pentru probele de sol recoltate august, 2014 (a) și 2016(b)

Metoda factorului de risc,  $Er$  indică un risc ecologic potențial scăzut la Cr, Cu, Zn, Cd, As și Pb. Conform rezultatelor obținute, cele mai ridicate valori ale indicelui s-au obținut pentru conținutul de Cd, Cu, As și Pb așa cum poate fi observat și în Figura VI.4. a), b).

Metoda indicelui de risc,  $Ri$  înglobează riscul cumulat pentru toate metalele studiate. Valorile rezultatelor fiind scăzute, acestea încadrează solul în categoria solului cu *risc ecologic mic*.

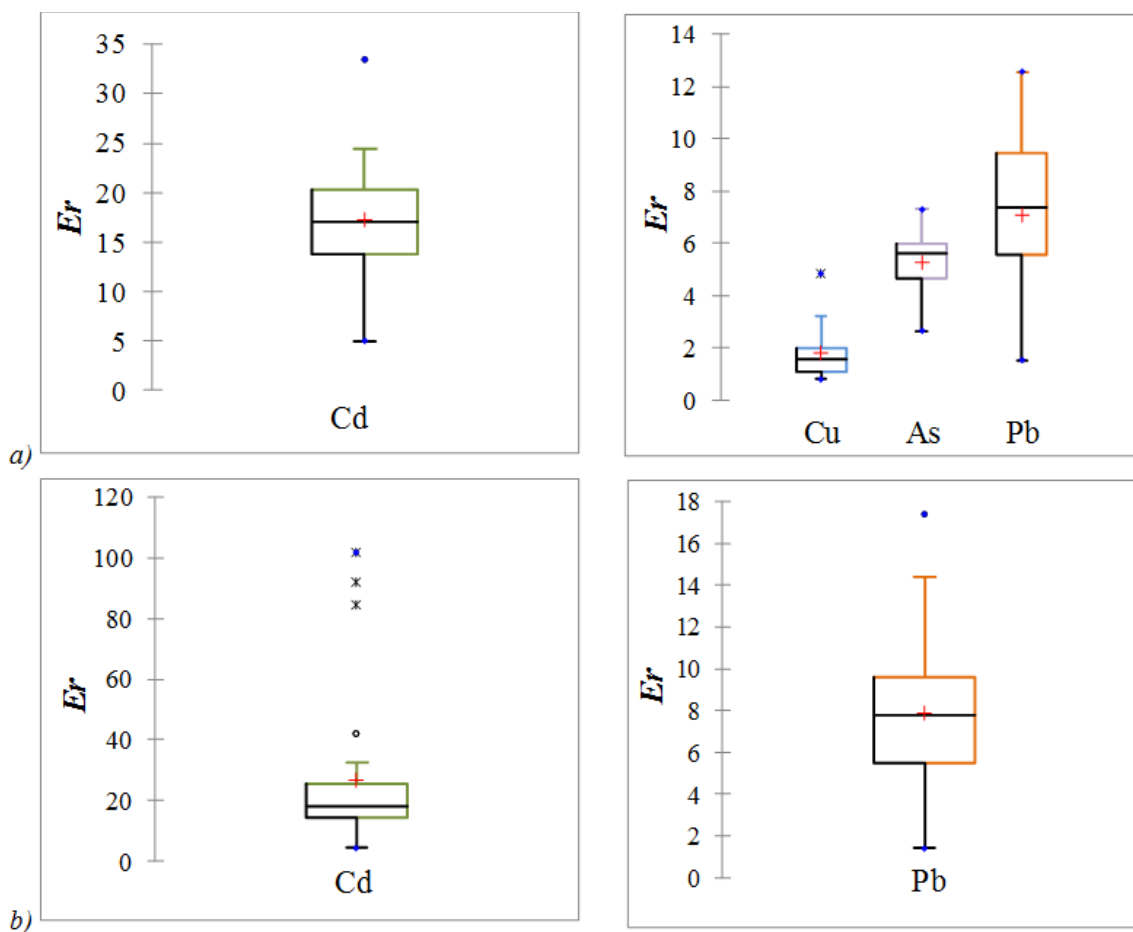


Figura VI.4. Factorul de risc ( $Er$ ) la Cd, Cu, As și Pb în august, 2014 (a) și 2016 (b)

Optsprezece probe de legume și fructe (V1-V18) au fost recoltate în vara anului 2014; recoltarea și pregătirea probelor efectuându-se conform cu standardele de calitate aferente. Probele de vegetale recoltate sunt rădăcini de morcov, bulbi de ceapă, frunze de salată verde și fructe de roșie, ardei, gutui și piersic.

Spectrometria de masă cuplată cu plasmă inductiv (ICP-MS) s-a măsurat conținutul de As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Mn, Pb, Zn. Rezultatele analizelor metalelor depășesc limitele tolerabile pentru As, Cd, Cu și Pb, pentru probele de roșie, morcov, ceapă, ardei și salată verde (Tabel VI.2).

**Tabel VI.2. Conținutul de metale măsurat legumelor și fructelor studiate**

Plantă	Nomenclatură binară		As (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)
fruct roșie	<i>Solanum lycopersicum</i>	media±DS*	0,019±0,002	0,096±0,04	0,41±0,13	24,3±28,7	1,05±0,26	0,41±0,04	13,9±2,99
		int. val.	0,018-0,02	0,06-0,13	0,34-0,56	7,45- <b>57,4</b>	0,79-1,31	0,38- <b>0,45</b>	10,5-16,1
rădăcină morcov	<i>Daucus carota sativus</i>	media±DS	0,05±0,05	0,27±0,13	0,03±0,08	3,31±0,77	1,34±0,54	0,35±0,21	10,4±1,74
		int. val.	0,01- <b>0,14</b> **	0,04- <b>0,45</b>	0,00-0,23	2,69-5,13	0,81-2,48	0,04- <b>0,75</b>	8,26-13,2
bulb ceapă	<i>Allium cepa</i>	media±DS	0,36±0,60	0,07±0,09	0,19±0,17	2,79±2,27	0,84±0,26	0,16±0,04	8,61±5,45
		int. val.	0,00- <b>1,05</b>	0,0-0,17	0,0-0,30	0,87-5,29	0,0-0,30	0,12-0,20	3,06-13,9
fruct ardei	<i>Capsicum annuum</i>	media±DS	-	-	-	-	-	-	-
		int. val.	0,04	0,09	0,5	3,60	1,07	<b>0,81</b>	13,3
frunze salată	<i>Lactuca sativa</i>	media±DS	-	-	-	-	-	-	-
		int. val.	0,03	<b>0,17</b>	0,32	4,39	0,37	0,21	11,04
fruct gutuie	<i>Cydonia oblonga</i>	media±DS	-	-	-	-	-	-	-
		int. val.	0,01	0,04	0,33	3,04	0,58	0,19	3,98
fruct piersică	<i>Prunus persica</i>	media±DS	-	-	-	-	-	-	-
		int. val.	0,02	0,13	0,38	4,67	0,70	0,12	13,43
<b>FAO/WHO, 2011</b>			<b>0,10</b>	<b>0,20</b>	<b>2,3</b>	<b>40</b>	<b>66,9</b>	<b>0,30</b>	<b>20</b>
<b>Ord. Nr. 293, 2001 (legume)</b>			<b>0,5</b>	<b>0,1</b>	-	<b>5,0</b>	-	<b>0,5</b>	<b>15</b>
<b>Ord. Nr. 293, 2001 (fructe)</b>			<b>0,5</b>	<b>0,05</b>	-	<b>5,0</b>	-	<b>0,5</b>	<b>5,0</b>

\*DS (deviația Standard); \*\* valorile boldate reprezintă depășiri ale limitelor tolerabile (Ord. 293, 2001; FAO/WHO, 2011) concentrațiilor de metale

Ordinea nivelului de metale din probele de vegetale este următoarea As<Cd<Cr<Pb<Ni<Cu<Zn, cu cele mai ridicate concentrații înregistrate pentru Cu, Ni și Zn.

Rezultatele privind determinarea factorului de transfer ( $T_f$ ) pentru As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb și Zn variază în funcție de tipul de metale și în funcție de tipul plantei. Astfel, cele mai ridicate valori ale  $T_f$  s-au obținut pentru Cu și Cd, pentru probele de fruct de roșie și frunzele de salată, conform Tabelului VI.3, trendul valorilor fiind Cu>Cd>Zn>Ni>Cr>Pb>As.

**Tabel VI.3. Factorul de transfer, ( $T_f$ ) sol→plante ( $\times 10^{-3}$ )**

	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Rădăcină de morcov ( <i>Daucus carota sativus</i> )							
$T_f$	1,81-16,3	20,8-311,1	0,00-6,36	53,2-137,9	28,9-81,6	1,29-13,14	51,9-102,5
Fruct de roșie ( <i>Solanum lycopersicum</i> )							
$T_f$	1,65-2,63	25,0-73,8	9,23-26,2	152,6-1573	33,5-41,7	3,62-6,42	71,9-123,6
Bulb de ceapă ( <i>Allium cepa</i> )							
$T_f$	1,19-181,3	0,00-125,1	0,00-12,12	24,5-243	27,7-72,1	2,12-3,74	19,7-98,1
Fruct de ardei gras galben ( <i>Capsicum annuum</i> )							
$T_f$	3,73	35,5	13,5	98,7	45,8	7,49	63,8
Frunze de salată ( <i>Lactuca sativa</i> )							
$T_f$	3,89	152,7	10,7	218,3	13,1	2,19	120,5
Fruct de piersic ( <i>Prunus persica</i> )							
$T_f$	2,03	53,1	14,5	128,1	29,8	1,13	64,3
Fruct de gutui ( <i>Cydonia oblonga</i> )							
$T_f$	1,40	38,0	10,9	151,3	20,6	2,01	43,5

Transferul Cr din sol în plante s-a realizat cel mai semnificativ în cazul probelor de fructe de roșie, piersică, ardei, și de bulb de ceapă, iar pentru Ni în probe de rădăcină de morcov. Plumbul are disponibilitatea cea mai semnificativă în cazul probelor de rădăcină de morcov; iar cele mai scăzute valori ( $T_f$ ) sunt obținute pentru probele de fructe de piersică și gutuie. Transferul As, Cd, Cu, Pb și Zn prezintă disponibilitatea cea mai semnificativă în cazul probelor de rădăcină de morcov, conform celor mai ridicate valori reprezentate de  $T_f$ .

Evaluarea riscului la metale s-a realizat utilizând trei indici de evaluare, respectiv indicele *EDEM* (estimarea aportului zilnic la metale), *HQ* (coeficientul de hazard) și *HI* (indicele de hazard). Rezultatele *EDEM* au următorul trendul al valorilor: Cd<Cr<Pb<As<Ni<Zn<Cu. Cel mai mare aport zilnic s-a obținut pentru Cu la probele de fruct de roșie, la As pentru bulb de ceapă și la Zn pentru probe de rădăcină de morcov, fructe de roșie, ardei, piersică și ceapă.

În ceea ce privește valorile coeficientului de hazard, s-au obținut valori care depășesc valoarea critică de 1 ( $HQ > 1$ ) pentru Cu, As și Zn. Probele care prezintă *potențial risc* la metalele respective sunt probele de fruct de roșie a cărui valoare depășește valoarea de unu (1) de aproape 200 de ori pentru Cu, și de 2 ori pentru Zn. Iar probele de ceapă depășesc de 9 ori valoarea critică pentru conținutul de As (*Tabel VI.4.*).

**Tabel VI.4.** Valorile coeficientului de hazard obținut pentru As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb și Zn

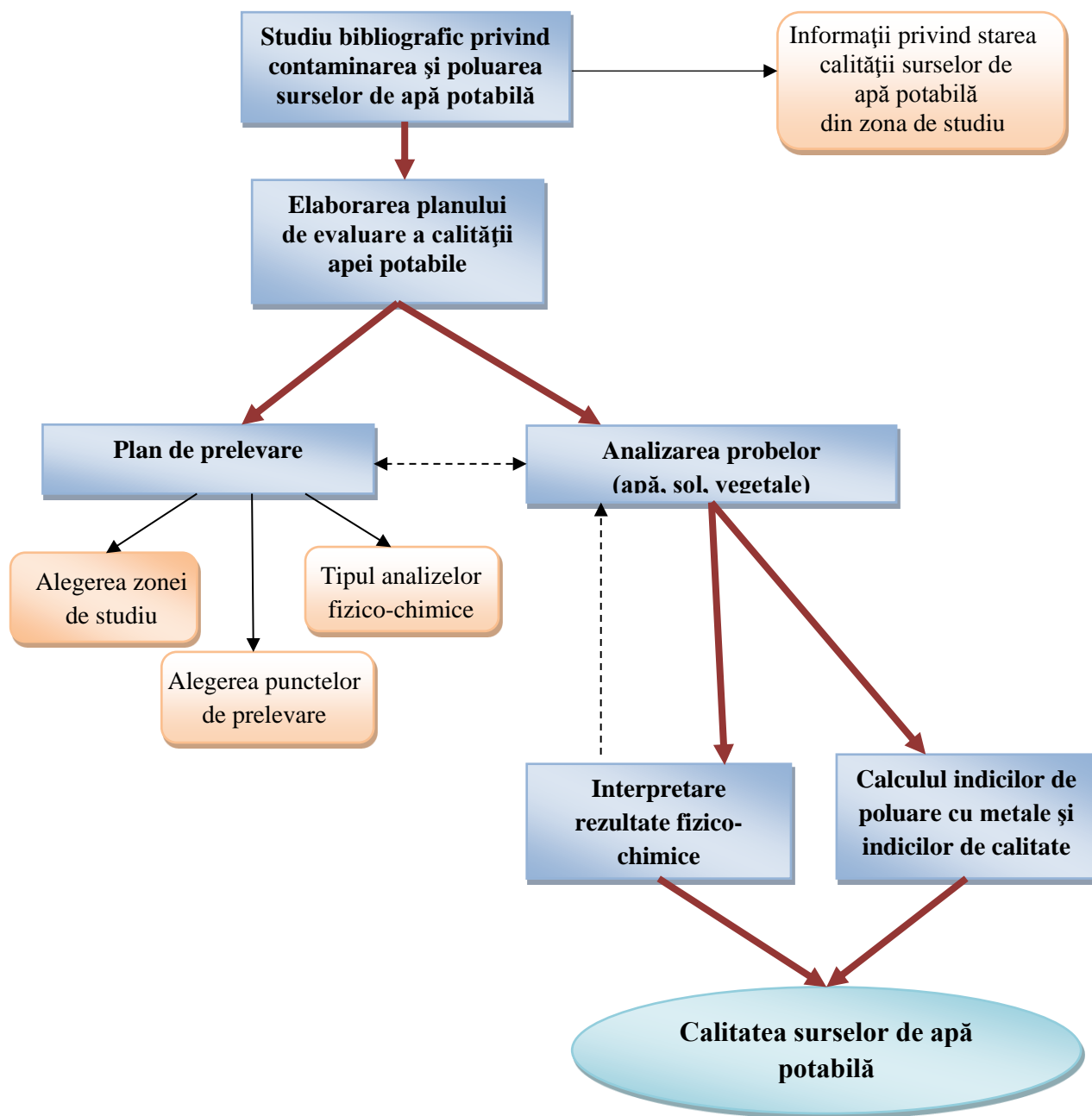
Metal	Val. min.	Cod probă	Val. max.	Cod probă	Val. medie	Deviația Standard	Mediana
As (mg/kg)	$2,0 \times 10^{-4}$	V16 <i>Allium cepa</i>	8,97	V7 <i>Allium cepa</i>	0,52	2,11	$3 \times 10^{-3}$
Cd (mg/kg)	$1,0 \times 10^{-5}$	V7 <i>Allium cepa</i>	0,99	V13 <i>Daucus carota sativus</i>	0,22	0,28	0,08
Cr (mg/kg)	$1,0 \times 10^{-5}$	V3, V4, V8, V9, V12, V13, <i>Daucus carota sativus</i> V16, V17 <i>Allium cepa</i>	$5 \times 10^{-4}$	V14 <i>Solanum lycopersicum</i>	$1,1 \times 10^{-4}$	$1,3 \times 10^{-4}$	$1,1 \times 10^{-4}$
Cu (mg/kg)	$4,6 \times 10^{-2}$	V7 <i>Allium cepa</i>	203	V10 <i>Solanum lycopersicum</i>	12,32	47,5	0,69
Ni (mg/kg)	$1,6 \times 10^{-2}$	V5 <i>Lactuca sativa</i>	0,76	V2 <i>Daucus carota sativus</i>	0,16	0,17	0,14
Pb (mg/kg)	$9,8 \times 10^{-4}$	V17 <i>Daucus carota sativus</i>	0,40	V18 <i>Capsicum annum</i>	0,09	0,11	0,05
Zn (mg/kg)	$7,7 \times 10^{-2}$	V7 <i>Allium cepa</i>	2,13	V14 <i>Solanum lycopersicum</i>	1,03	0,56	0,95

Cele mai mici rezultate ale *HQ* pot fi observate conform trendului rezultatelor *HQ*, după cum urmează: Cr<Cd<As<Pb<Ni<Cu<Zn.



Indicele de hazard (*HI*) variază între 0,774 – 204,8, cea mai mică valoare obținându-se pentru proba de fruct de gutuie, iar maxima pentru proba de roșie.

Unul dintre obiectivele tezei de doctorat este dezvoltarea unei metode/model de evaluare cât mai coerente și eficiente privind calitatea surselor de apă potabilă, folosind indicii de poluare cu metale și indicii de calitate. Modelul cuprinde șase etape de bază, care se finalizează prin expunerea stării de calitate a surselor de apă potabilă (*Figura VI.5.*).



*Figura VI.5* Metoda de evaluare a calității apei potabile prin utilizarea indicilor de poluare cu metale și indicilor de calitate

## CAPITOLUL VII - CONCLUZII GENERALE

Calitatea apei potabile este importantă datorită influențelor negative asupra sănătății omului și animalelor pe care o apă poluată din punct de vedere fizico-chimic și microbiologic le poate avea. Prevenirea contaminării/poluării este cel mai important pas împotriva efectelor dăunătoare asupra sănătății, ceea ce implică în primul rând o monitorizare a calitatății apei potabile, urmată de evaluarea acestuia prin metode fizico-chimice și aplicarea a diverse modele matematice, finalizându-se prin evaluarea riscului la diverși indicatori chimici.

Localizarea zonei de studiu, respectiv municipiul Medias este în apropierea unei foste mari întreprinderi metalurgice neferoase, activitățile agricole și cele gospodărești, precum și accesul limitat la apă potabilă (până în anii 2009-2010 unele gospodării nu au beneficiat de un sistem de alimentare cu apă potabilă sau de un sistem de canalizare, locuitorii utilizând fântâni ca surse de apă potabilă și bazine de vidanjare ca "sistem de canalizare") reprezintă potențiale surse de poluare a surselor de apă potabilă, ce pot polua apa fiind astfel responsabile de repercusiuni asupra sănătății omului și animalelor.

Obiectivele specifice propuse în cadrul lucrării au fost atinse cu succes, iar concluziile rezultate din activitatea de cercetare teoretică și experimentală desfășurată în cadrul prezentei teze de doctorat sunt următoarele:

✓ Din punct de vedere al rezultatelor analizelor electrochimice, probele de apă potabilă se clasifică în categoria apelor circumneutrale, valorile pH-ului variind între 7,0-8,0 în toate cele trei sezoane de prelevare (martie, august 2014 și august 2016).

✓ Majoritatea surselor de apă potabilă sunt poluate cu compuși ai azotului, respectiv cu  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  și  $\text{NH}_4^+$ . Concentrațiile maxim admise pentru cei trei indicatori sunt depășite de până la cinci ori. Sursele de poluare identificate sunt activitățile agricole (creșterea animalelor, depozitarea deșeurilor fecaliere direct pe sol, fertilizanți pe bază de azot) și activitățile gospodărești (înlocuirea sistemului de canalizare cu sisteme rudimentare de igienă). Prezența microorganismelor în concentrații ridicate este justificată și de valorile ridicate, peste concentrația maxim admisă ale consumului chimic de oxigen.

✓ Prezența moderată a conținutului de săruri este dată de valorile conductivității electrice, reziduului filtrabil uscat la 105°C și conținutului de sulfați, iar cu ajutorul matricei de

corelații Pearson pot fi observate corelații pozitive semnificative între valorile celor trei indicatori chimici. Corelații pozitive se observă și între conținuturile de Ca, Mg și valorile durtății totale și alcalinității totale. Valorile relativ ridicate ale durtății totale și conținutul Ca și Mg considerăm că au ca surse natura geogenă nativă, respectiv rocile carbonatice, care caracterizează întreaga zonă geografică.

✓ În ceea ce privește conținutul de metale, concentrațiile maxim admise ale Cd, Mn și Pb sunt depășite de până la patru ori, îndeosebi în cele două sezoane estivale, ceea ce indică concentrarea conținutului de substanțe chimice în compoziția apei, ca urmare a scăderii nivelului piezometric.

✓ Conform diagramelor Piper și Stiff, tipologia apelor subterane studiate este în majoritatea cazurilor Ca-HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, un procent mai mic de fiind reprezentat de ape de tipul Na-HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> și Na-K-HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, aceste ape sunt caracterizate și de cele mai ridicate concentrații de Na și K.

✓ Rezultatele indicilor de poluare cu metale (gradul de contaminare, *CD* și indicele de evaluare a metalelor, *HEI*) sunt mai mici decât valorile critice (*CD* < 1,0, *HEI* < 1,0). Rezultatele indicelui de poluare cu metale - *HPI* sunt de asemenea sub valoarea critică de 100 (*HPI* < 100), cu excepția probei a cărei concentrație de Cd depășește concentrația maximă admisă; per ansamblu rezultatele *HPI* indică un anumit grad de poluare cu metale, respectiv cu Cd.

✓ Conform rezultatelor indicilor de calitate a apei (*WQI*), calculați pentru indicatorii chimici pH, TSD, CE, durtate totală, Mg, Ca, alcalinitate totală, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, F<sup>-</sup>, Fe, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> și Cl<sup>-</sup>, în sezonul ploios, luna martie, 95% din probele de apă potabilă sunt clasificate în categoria *ape nerecomandate pentru băut*, iar pentru restul probelor de 5%, calitatea acestora este considerată a fi *foarte slabă*. În sezonul estival, 70% din probe *nu sunt recomandate pentru băut*, 20% au *calitate foarte slabă*, iar 10% sunt caracterizate de o *calitate slabă*. Valorile foarte ridicate ale *WQI* sunt corelate cu concentrațiile ridicate de NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> și valorilor ridicate ale durtății totale.

✓ Pentru calculul indicelui de evaluare a calității apei potabile (*DWQI*), s-au luat în considerare valorile a 20 de indicatori chimici (pH, Mg, Cl<sup>-</sup>, Pb, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, A<sub>T</sub>, Fe, D<sub>T</sub>, Ca, Ni, F<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, Cr, CE, Mn, Zn, Cu, Na, și Cd). Rezultatele obținute arată că 20% din probele de apă potabilă prezintă o *calitate acceptabilă*, restul fiind caracterizate de o *calitate foarte slabă* și *slabă*, în sezonul primăverii. În sezonul estival, doar 7% din probele de apă potabilă prezintă o *calitate acceptabilă* și *marginală*, majoritatea având o *calitate slabă*.

✓ Indicele de evaluare a riscului ( $HQ$ ), calculat pentru conținutul de nitriți prezintă valori mai mici decât 1 ( $HQ < 1,0$ ), ceea ce indică *siguranță* în ceea ce privește conținutul de nitriți din probele de apă potabilă studiate, însă valorile  $HQ$  calculate pentru conținutul de nitrați sunt ridicate ( $HQ > 1,0$ ), ceea ce semnifică prezența unui potențial risc la  $\text{NO}_3^-$  pentru 85% și 72% din probele de apă potabilă recoltate în cele două sezoane estivale.

✓ Probele de sol recoltate din municipiul Mediaș prezintă poluare cu As, Ba, Cd, Cu și Pb, concentrațiile depășind valorile pragului de alertă și cel de intervenție pentru Cd și Pb, conform *Ordinului 756 din 1997*, privind evaluarea poluării mediului. În sezonul august, 2014, 80% din probele de sol prezintă depășiri ale pragului de alertă și 15% pentru pragul de intervenție pentru Pb, iar 5% depășesc pragul de alertă și pentru Cd. În al doilea sezon de prelevare, august 2016, pragul de alertă pentru As și Cu este depășit în cazul a două probe, Cd pentru 30% din probe și Pb pentru 80%. Pragurile de intervenție pentru Cd este depășit în cazul a 10% din probe, iar pentru Pb în cazul a 20% din probe. Cele mai ridicate concentrații de metale au fost măsurate pentru probele de sol recoltate din partea de vest a municipiului, zona cea mai predispusă imisiilor de metale, a căror sursă pot fi activitățile fostei întreprinderi metalurgice din Copșa Mică.

✓ Conform indicilor de geoacumulare ( $I_{geo}$ ), probele de sol prezintă poluare cu Pb, pentru 60% din probe și poluare cu Cd pentru 5% din probe din probele prelevate în august 2014. Probele recoltate în cel de-al doilea sezon, conform  $I_{geo}$  sunt *nepoluare spre poluate* cu Pb, Cd, Cu și Zn.

✓ Rezultatele factorului de contaminare ( $C_f$ ) clasifică solurile a fi *poluate* cu Cu, Cd și Pb, iar rezultatele factorului de risc ( $Er$ ) caracterizează solurile a prezenta *risc ecologic potențial* la Cd și Pb.

✓ Analizele metalelor pentru probele de vegetale, indică depășiri de rezultate ale limitelor tolerabile pentru As, Cd, și Pb în cazul probelor de fructe de ardei, roșii, bulb de ceapă, rădăcină de morcov și frunze de salată verde. Nivelul de As este foarte ridicat pentru 11% din probe, iar conținutul de Cd și Pb, 28% și 44% din probe, depășind nivelele tolerabile. Corelații semnificative s-au observat între conținutul de Fe-Pb, Fe-Co și Co-Pb.

✓ În ceea ce privește factorul de transfer al metalelor din sol în vegetale, cele mai ridicate valori s-au obținut pentru Cu, urmat de  $\text{Cd} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Cr} > \text{Pb} > \text{As}$ . Trendul tipului de transfer depinde de specia plantei și de tipul metalului. Fructele de roșii și frunzele de salată

verde sunt cele mai dispuse la disponibilitatea la Cd și Cu, iar rădăcinile de morcov la Pb, dar și la Zn, As, Cu și Cd.

✓ Indicii de evaluare a riscului asupra sănătății indică potențial risc la metalele studiate pentru probe de fructe de roșii și rădăcini de morcov. Cele mai ridicate valori s-au obținut pentru Cu, urmat de As și Zn.

Contribuțiile originale din cadrul tezei sunt reprezentate de aplicarea și utilizarea indicilor de poluare cu metale și indicilor de evaluare a calității apei potabile pentru municipiul Mediaș. Trebuie precizat că, chiar dacă au fost efectuate numeroase studii pe zona Copșa Mică de evaluare a calității apei și solului care au cuprins și zona Mediaș, modelul indicilor de poluare cu metale și indicilor de evaluare a calității apei a fost pentru prima dată aplicat pentru această zonă în cadrul activității de cercetare aferente prezentei teze de doctorat. Folosind acești indici s-a elaborat și un model de evaluare a calității surselor de apă potabilă, cu ajutorul căruia sursele de apă potabilă pot fi clasificate cu eficacitate în clasele de calitate corespunzătoare și reprezintă o altă contribuție originală.

Prin studiul de față s-au deschis noi perspective și oportunități cu ajutorul cărora, pe baza dreptului la cunoaștere, comunitatea din Mediaș poate fi conștientizată referitor la protecția mediului și la necesitatea prevenirii a diferitelor tipuri de riscuri asupra sănătății.

Câteva din perspectivele de viitor deschise prin prezenta lucrare care pot fi amintite:

✓ lărgirea zonei de studiu și aplicarea modelului elaborat al indicilor de poluare cu metale și indicilor de calitate asupra probelor de apă potabilă recoltate din zone posibil poluate, dar și din zone martor, comparându-se astfel datele;

✓ determinarea prezenței și conținutului de fertilizanți pe bază de azot și corelarea rezultatelor obținute cu conținutul de compuși ai azotului din probe de sol și apă;

✓ elaborarea unor metode fezabile din punct de vedere tehnico-economic de decontaminare a surselor de apă potabilă (având ca țintă compușii azotului).

## LISTĂ LUCRĂRI PUBLICATE

### Articole publicate în reviste cotate ISI

1. M.A. HOAGHIA, C. ROMAN, E.A. LEVEI, D. RISTOIU, 2015, *Footprint and direct impact of anthropic activities on groundwaters from Medias area*, Studia Universitatis Babes-Bolyai, Chemia, LX (1), pp. 109-118, ISSN 1224-7154.
2. M.A. HOAGHIA, C. ROMAN, C. TANASELIA, D. RISTOIU, 2015, *Groundwater chemistry rendering using Durov, Piper and ion balance diagrams. Study case: The northern part of Sibiu County*. Studia Universitatis Babes-Bolyai, Chemia, LX (2), Tom I, pp. 161-168.
3. O. CADAR, M. MICLEAN, M. SENILA, A. HOAGHIA, M. SAGER, 2015, *Comparative evaluation of some minor- and major element contents in commercial yogurts*, Studia Universitatis Babes-Bolyai, Chemia, LX (4), pp. 77-84.
4. M.L. BIZO, C. ROBA, E.A. LEVEI, M.A. HOAGHIA, C.O. MODOI, A. OZUNU, 2015, *Comparative analysis of FAAS and XRFs techniques for soils contaminated with metals (Pb, Cu, Zn)*, Environmental Engineering and Management Journal, 14 (11), pp. 2515-2521.
5. M.A. HOAGHIA, C. ROMAN, E.D. KOVACS, C. TANASELIA, D. RISTOIU, 2016, *The Evaluation of the metal contamination of drinking water sources from Medias town, Romania using the metal pollution indices*, Studia UBB Chemia, Nr. LXI (3, Tom II), dedicated to Professor Emil Cordos on the occasion of his 80th anniversary, pp. 173-183.
6. M.A. HOAGHIA, M.L. ANDREI, O. CADAR, L. SENILA, E. LEVEI, R. RISTOIU, 2016, *Health risk assessment associated with nitrogen compounds contaminated drinking water in Medias region*, Studia UBB Chemia, Nr. LXI (3, Tom II), dedicated to Professor Emil Cordos on the occasion of his 80th anniversary pp. 163-172.
7. E.M., CARSTEA, A.E. LEVEI, M.A. HOAGHIA, R. SAVASTRU, 2016, *Quality assessment of Romanian bottled mineral water and tap water*, Environmental Monitoring and Assessment, 188: 521. DOI: 10.1007/s10661-016-5531-9.
8. E.A. LEVEI, M.A. HOAGHIA, M. SENILA, M. MICLEAN, C. TANASELIA, E.M. CARSTEA, 2016, *Chemical composition of some Romanian bottled natural mineral waters*, Studia UBB Chemia, Nr. LXI (3, Tom II), dedicated to Professor Emil Cordos on the occasion of his 80th anniversary, pp. 391-400.
9. C. MOISA, M.A. HOAGHIA, D. SIMEDRU, O. CADAR, 2016, *Influence of table formulation on in vitro release of magnesium*, Studia UBB Chemia, Nr. LXI (3, Tom II), dedicated to Professor Emil Cordos on the occasion of his 80th anniversary, pp. 441-449.
10. E. LACZI, E. LUCA, A. DUMITRAȘ, A. HOAGHIA, P. BOANCĂ, 2016, *Irrigation and fertilization management effect upon chinese cabbage chemical composition*, Communications in soil science and plant analysis, ISSN 0010-3624 (Print), 1532-2416 (Online). Accepted paper.
11. L. SENILA, M. MICLEAN, O. CADAR, M. SENILA, M. KOVACS, M.A. HOAGHIA, 2016, *Validation of a method for determination of free glycerol in biodiesel*, Studia UBB Chemia, Nr. LXI (3, Tom II), dedicated to Professor Emil Cordos on the occasion of his 80th anniversary, pp. 333-345.

### Articole trimise spre publicare în reviste cotate ISI

1. M.A. HOAGHIA, E. LEVEI, O. CADAR, M. SENILA, Assessment of metal contamination and ecological risk in urban soils situated near a metallurgical plant - Environmental Engineering and Management Journal.

### **Articole publicate în reviste recunoscute CNCSIS**

1. M.A. HOAGHIA, E. LEVEI, C. ROMAN, M. SENILA, C. TĂNĂSELIA, D. RISTOIU, 2015, *Assessment of inorganic contamination in well waters from nonferrous mining and urban areas in north-west and central Romania*, Food and Environment Safety – Journal of Faculty of Food Engineering. Stefan cel Mare University – Suceava, 14 (2), pp. 138-143.
2. M.A. HOAGHIA, O. CADAR, E. LEVEI, C. ROMAN, L. SENILA, D. RISTOIU, 2015, *Assessment of potential contamination and health risk associated with metals in drinking waters from Copsa Mica Region*, Food and Environment Safety – Journal of Faculty of Food Engineering. Stefan cel Mare University – Suceava, 14 (3), pp. 276-281.
3. M.A. HOAGHIA, O. CADAR, E. LEVEI, C. ROMAN, C. TĂNĂSELIA, D. RISTOIU, 2015, *Inductively coupled plasma mass spectrometry and its use in assessing water pollution with metals*, Ecoterra – Journal of Environmental Research and Protection, 12 (2), pp.18-23 .
4. M.A. HOAGHIA, M. KOVACS, E. LEVEI, M. MICLEAN, M. ROMAN, M. SENILA, C.TANASELIA, D. RISTOIU, 2015, *Quality evaluation of well waters in rural and industrial areas, Romania country*, Agriculture Science and Practice Journal 1- 2, pp. 93-94.
5. A. HOAGHIA, E. LEVEI, O. CADAR, D. RISTOIU, *Assessing of seasonal variation of water quality in Mosna River*, 2015, Air and Water Components of the Environment Conference, 20-22 Martie, 2015, Cluj-Napoca pp. 234-241. DOI 10.17378/AWC2015\_31.
6. M. SENILA, M. SIMA, E. LEVEI, M. ROMAN, L. SENILA, A. HOAGHIA, D. MICU, O. CADAR, D. BALTEANU, 2015, *Drinking water quality in wells from an area affected by flood events: a case study of curvature Sub-Carpathians, Romania*, Air and Water Components of the Environment Conference, 20-22 Martie 2015, Cluj-Napoca pp. 266-271. DOI 10.17378/AWC2015\_35.
7. O. CADAR, D. SIMEDRU, O. MICU, M. MICLEAN, E. LEVEI, A. HOAGHIA, E. LUCA, 2014, *Mineral contents in the whole fruit, flesh and peel of five Romanian apple cultivars*, Agriculture Science and Practice Journal, 3- 4, pp. 91-92.
8. M.A. HOAGHIA, C. ROMAN, D. RISTOIU, 2014, *Salinity and TDS variations of water wells from Medias City, Sibiu County*, Agriculture Science and Practice Journal, 1-2, p. 89-90.
9. M.A. HOAGHIA, C. ROMAN, D. RISTOIU, G. POPITA, C., TANASELIA, 2013, *Assessing of water quality pollution indices for heavy metal contamination. A study case from Medias City groundwaters*, Agriculture Science and Practice Journal, 3, pp. 87-88.

### **Articole trimise spre publicate în reviste recunoscute CNCSIS**

1. M.A. HOAGHIA, C. ROMAN, D. RISTOIU, *Observations on Groundwater Contamination with Nitrogen Compounds: A Case Study from Medias City, Sibiu County* – Bulletin of University of Agricultural Sciences and Veterinary Medicine Cluj-Napoca. Agriculture.
2. A. MOLDOVAN, M.A. HOAGHIA, O. CADAR, M. SENILA, C. ROMAN, *Removal of heavy metals from aqueous solutions using activated carbon* - Agriculture Science and Practice Journal.

### **Conferințe științifice internaționale**

1. „*Environmental Legislation, Safety Engineering and Disaster Management*” – ELSEDIMA, Cluj-Napoca, 26-28 Mai 2016. Participare cu lucrările poster: M.A. HOAGHIA, E. LEVEI, O. CADAR, C. ROMAN, M. SENILA, C. TANASELIA, D. RISTOIU, *Metal contamination and ecological risk assessment in the urban*

soils situated near a former non-ferrous metallurgical plant și E. LEVELI, M.A. HOAGHIA, M. SENINA, C. TANASELIA, M. MICLEAN, J. VIERS, J. CHMELEFF, *Multielemental fingerprinting of railings from nonferrous mining areas.*

2. „*Air and Water Components of the Environment Conference*”, 20-22 Martie 2015, Cluj-Napoca. Participare cu lucrările poster: A. HOAGHIA, E. LEVELI, O. CADAR, D. RISTOIU, *Assessing of seasonal variation of water quality in Mosna River.* M. SENILA, M. SIMA, E. LEVELI, M. ROMAN, L. SENILA, A. HOAGHIA, D. MICU, O. CADAR, D. BALTEANU, *Drinking water quality in wells from an area affected by flood events: a case study of curvature Sub-Carpathians, Romania.*

3. „*Environmental Legislation, Safety Engineering and Disaster Management*” – ELSEDIMA, Cluj-Napoca, 18-19 Septembrie 2014. Participare cu lucrarea poster: M.A. HOAGHIA, C. ROMAN, M. PAUL, C. TĂNĂSELIA, M. URSU, D. RISTOIU, *Groundwater Chemistry Rendering using Durov, Piper and Ion Balance Diagrams. Study Case: the Northern Part of Sibiu County.*

4. „*The 13<sup>th</sup> International Symposium-Prospects for 3<sup>rd</sup> Millennium Agriculture*”, Cluj-Napoca, 25-27 Septembrie 2014. Participare cu lucrarea poster: M.A. HOAGHIA, C. ROMAN, D. RISTOIU, *Observations on Groundwater Contamination with Nitrogen Compounds: A Case Study from Medias City, Sibiu County.*

5. Simpozionul studentesc internațional *Ecouniversitaria*, 2013, Beliș. Participare cu lucrarea poster: M.A. HOAGHIA, I. PISTEA, G. POPITA, C. ROBA, C. ROSU, *Evaluarea riscului la contaminarea cu nitriți, nitrați, sulfați a apelor subterane. Studiu de caz: Ape subterane din municipiul Mediaș.*

6. „*U.A.B. – B.EN.A.*” *Conference Environmental Engineering and Sustainable Development* Alba Iulia, Romania, 23-25 Mai, 2013. Participare cu lucrarea poster: C.A. Roba, G.E. Popiță, M.A. Hoaghia, I. Pișteea, C.D. Roșu, *Water Quality Index (WQI) for the assessment of wells water quality from Mediaș Town – Romania.*

### **Conferințe naționale**

1. *Environment and Progress*, 2013, Cluj-Napoca. Participare cu lucrarea poster: M.A. HOAGHIA, C. ROMAN, G. POPITA, C. TANASELIA, D. RISTOIU, *The importance of use ICP-MS method in environmental studies.*



## REFERINȚE BIBLIOGRAFICE (SELECȚIE)

- Albu P., Onita B., Baranyai E., Harangi S., Keki S., Nagy L., Nagy T., Vilmos J., Denes G., Karoly G., Ardelean D., Ardelean D., Hermenean A., 2015, The impact of trace metals on wild fish living in Crisu-Negru river form North-Western Romania: Bioaccumulation and histopathological biomarkers, *Toxicology Letters*, 238 (2) supliment, p. 128.
- Alemayehu T., 2001, The impact of uncontrolled waste disposal on surface water quality in Addis Ababa, Ethiopia, *Ethiopian Journal of Science*, 24 (1), p.93-104.
- Bhuiyan M. A. H., Islam M. A., Dampare S. B., Parvez L., Suzuki S., 2010, Evaluation of the hazardous metal pollution in irrigation and drinking water systems in the vicinity of a coal mine area of northwestern Bangladesh, *Journal of Hazardous Materials*, 179, p.1065-1077.
- Bird G., Macklin M.G., Brewer P.A., Zaharia S., Bălțeanu D., Driga B., Serban M, 2009, Heavy metals in potable groundwater of mining-affected river catchments, northwestern Romania, *Environmental Geochemistry and Health*, 31, p. 741–758.
- Cardoen D., Joshi P., Diels L., Sarma P.M., Pant D., 2015, Agriculture biomass in India: Part 1. Estimation and characterization, *Resources, Conservation and Recycling*, 102, p. 39-48.
- Chakraborty T. & Ledwani L, 2016, "Research methodology in Chemical Sciences: Experimental and Theoretical Approach", Apple Academic Press, CRC Press Taylor & Francis Group, Oakville, Canada, 356 p.
- Cordos E., Frentiu T., Ponta M., Senila M., Tanaselia C., 2007, „Spectrometrie atomică analitică cu surse de plasmă”, Editura INOE, București, Romania, 236 p.
- Dallaire R., Dewailly E., Ayotte P., Forget-Dubois N., Jacobson S.W., Jacobson J.L., Muckle G., 2013, Exposure to organochlorines and mercury through fish and marine mammal consumption: Associations with growth and duration of gestation among Inuit newborns, *Environment International*, 54, p. 85-91.
- Fleșeriu A. & Oroian I., 2010, Poluarea apelor cu nitrați proveniți din surse agricole, *Proenvironment*, 3, p. 237-239.
- Fodor D., 2006, Influența industriei miniere asupra mediului, *Buletinul AGIR nr.3*, p. 1-13.

- Gaffney V.J., Almeida C.M.M., Rodrigues A., Ferreira E., Benoliel M.J., Cardoso V.V., 2015, Occurrence of pharmaceuticals in a water supply system and related human health risk assessment, *Water Research*, 72, p. 199-208.
- Harari R, Harari F, Gerhardsson L, Lundh T, Skerfving S, Stromberg U, Broberg K. 2012, Exposure and toxic effects of elemental mercury in gold-mining activities in Ecuador, *Toxicology Letter*, 213, p. 75-82.
- Hoaghia M.A., Roman C., Ristoiu D., 2014b, Salinity and TDS variations of water wells from Medias city, Sibiu County, *Agricultura – Știință și Practică*, Nr. 1-2, p. 89-90.
- Hoaghia M.A., Roman C., Ristoiu D., Popita G., Tanaselia C., 2013, Assessing of water quality pollution indices for heavy metal contamination. A study case from Medias city groundwater, *Agricultura – Știință și Practică*, Nr. 3-4, p. 87-88.
- Horton R.K., 1965, An index number system for rating water quality, *Journal of Water Pollution, Control Federation*, 37, p. 300-305.
- Huckins C.J., 1997, Functional linkages among morphology, feeding performance, diet, and competitive ability in molluscivorous sunfish, *Ecology*, 78 (8), p. 2401-2414.
- Jolly Y.N., Islam A., Akbar S., 2013, *Transfer of metals form soil to vegetables and possible health risk assesemnt*, SpringerPlus 2 (1), p. 385, DOI: 10,1186/2193-1801-2-385.
- Kazakis N. & Voudouris K., 2015, Groundwater vulnerability and pollution risk assessment of porous aquifers to nitrate: Modifying the DRASTIC method using quantitative parameters, *Journal of Hydrology*, 525, p. 13-25.
- Khan A., Khan S., Alam M., Khan M.A., Aamir M., Qamar Z., Rehman Z.U., Perveen S., 2016, Toxic metal interaction affect the bioaccumulation and dietary intake of macro- and micro-nutrients, *Chemosphere*, 146, p. 121-128.
- Melnyk, A., Kuklinska, K., Wolska, L., Namiesnik, J., 2014, Chemical pollution and toxicity of water samples from stream receiving leachate from controlled municipal solid waste (MSW) landfill, *Environmental Research*, 135, p. 253-261.
- Miclean M., Cadar O., Roman C., Parlapan L., Groza I.S., 2010, Factori de transfer ai metalelor cu efect endocrin disruptiv ontr-o zona miniera rurala din NV României, *ProEnvironment*, 3, p. 193-198,

- Mohan S. V., Nithila P., Reddz S. J., 1996, Estimation of heavy metal in drinking water and development of heavy metal pollution index, *Journal of Environmental Science and Health*, A31, p. 283.
- Naşcu H.I. & Jantschi L., 2006, *Chimie analitică și instrumentală*, Academic Pres & Academic Direct, Cluj-Napoca, 320 p.
- Oancea D., Velcea V., Caloianu N., Dragomirescu Ş., Dragu G., Mihai E., Niculescu G., Sencu V. and Velcea I., 1987, ”*Geografia României III – Carpații românești si Depresiunea Transilvaniei*”, Editura Academiei Republicii Socialiste România, Bucureşti, 655 p.
- Omotoso O.A. & Ojo O.J., 2015, Assessmnet of some heavy metals contamination in the soil of river Niger foodplain ai Jebba, central Nigeria, *Water Utility Journal*, 9, p. 71-80.
- Pacheo J.A. & Cabrera A.S., 1997, Groundwater contamination by nitrates in the Yucatan peninsula, *Hydrogeology Journal*, 5 (2), p. 47-53.
- Pop, Gr.P. & Benedek, J., 1997, Sisteme și modele de aşezări rurale în Depresiunea Transilvaniei, *Studia UBB, Geographia*, XLII, 1-2, Cluj-Napoca.
- Prasad B. & Bose J. M., 2001, Evaluation of the heavy metal pollution index for surface and spring water near a limestone mining area of the lower Himalayas, *Environmental Geology*, 41, p.183-188.
- Qaiyum M.S., Shaharudin M.S., Syazwan A.I., Muhaimin A., 2011, Health risk assessment after exposure to aluminum in drinking water between two different villages, *Journal of Water Resources and Protection*, 3, p. 268-274.
- Roşu C., Pistea I., Roba C., Ozunu A., 2014, Water quality index for assessment of drinking water sources from Medias town, Sibiu county, *International Conference: Air and Water Components of the Environment*, 21-22 Martie, Cluj-Napoca, Cluj University Press, p. 24-31.
- Rowland H.A.L., Omoregie E.O., Millot R., Jimenez C., Mertens J., Baciu C., Hug S.J., Berg M., 2011, Geochemistry and arsenic behavior in groundwater resources of the Pannonian Basin (Hungary and Romania), *Applied Geochemistry*, 26, p. 1-17.
- Singh A. & Jain N., 2013, A detailed study on role of water in environment chemistry, *International Journal of Education and Applied Research*, 3(1), p.45-47.
- Srinivas, P., Pradeep, K.G.N., Srinivatas, P.A., Hemalatha, T. ,2011, Generation of Groundwater Quality Index Map-A case study, *Civil and Environmental Research*, 1 (2), pp. 9-21.